HAL
open science

Étude de dynamiques de photoionisation résonante à l'aide d'impulsions attosecondes

Lou Barreau

▶ **To cite this version:**

Lou Barreau. Étude de dynamiques de photoionisation résonante à l'aide d'impulsions attosecondes. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris-Saclay, 2017. Français. NNT : 2017SACLS511 . tel-01686442v1

HAL Id: tel-01686442

https://theses.hal.science/tel-01686442v1

Submitted on 17 Jan 2018 (v1), last revised 29 Jan 2018 (v2)

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.

université PARIS-SACLAY

NNT : 2017SACLS511

Thèse de doctorat

UNIVERSITÉ PARIS SUD

Comprendre le monde, construire l'avenir

Etude de dynamiques de photo-ionisation résonante à l'aide d'impulsions attosecondes

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°572 Ondes et Matière (EDOM)
Spécialité de doctorat: Milieux dilués et optique fondamentale

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 18 décembre 2017, par

Mme Lou Barreau

Composition du Jury :

M. Stéphane Sebban Directeur de Recherche, CNRS, ENSTA, Ecole Polytechnique (LOA)	Président
M. Eric Mével Professeur, Université de Bordeaux (CELIA)	Rapporteur
M. Marc Simon Directeur de Recherche, CNRS, UPMC (LCPMR)	Rapporteur
Mme Anne Lafosse Professeur, Université Paris-Sud (ISMO)	Examinateur
M. Franck Lépine Chargé de Recherche, CNRS, Université Lyon I (ILM)	Examinateur
M. Pascal Salières Directeur de recherche, CEA (LIDYL)	Directeur de thèse

Etude de dynamiques de photoionisation résonante à l'aide d'impulsions attosecondes

© 2017 Lou Barreau
All rights reserved
Printed in Paris, 2018

Commissariat à l'Energie Atomique
Direction de la Recherche Fondamentale
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 LaTeX-system and the memoir class, using a model developed by the smart people of the Atomfysik division at Lund University and modified by the previous students of the Attosecond group at CEA Saclay.

LISTE DE PUBLICATIONS

Les articles suivants ont été publiés au cours de cette thèse. Leur version complète est disponible à la fin de ce manuscrit. On y fera référence dans le texte par leur nombre romain.

I **Molecular frame photoemission by a comb of elliptical high-order harmonics : a sensitive probe of both photodynamics and harmonic complete polarization state**
K. Veyrinas, V. Gruson, S.J. Weber, L. Barreau, T. Ruchon, J.-F. Hergott, J.-C. Houver,R.R. Lucchese, P. Salières, D. Dowek.
Faraday discussions **194**, 161-183 (2016), DOI :10.1039/c6fd00137h.

II **Attosecond dynamics through a Fano resonance : Monitoring the birth of a photoelectron**
V. Gruson, L. Barreau, Á. Jiménez-Galan, F. Risoud, J. Caillat, A. Maquet, B. Carré, F. Lepetit, J.-F. Hergott, T. Ruchon, L. Argenti, R. Taïeb, F. Martín, P. Salières.
Science **354**, 734-738 (2016), DOI :10.1126/science.aah5188.

III **Time-frequency representation of autoionization dynamics in helium**
D. Busto, L. Barreau, M. Isinger, M. Turconi, C. Alexandridi, A. Harth, S. Zhong, R. J. Squibb, D. Kroon, S. Plogmaker, M. Miranda, A. Jiménez-Galan, L. Argenti, C. L. Arnold, R. Feifel, F. Martín, A. L'Huillier, P. Salières.
Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **10.1088/1361-6455/aaa057**, (2017), accepté.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction **1**

I La génération d'harmoniques d'ordre élevé **7**

1 Théorie de la génération d'harmoniques d'ordre élevé **9**
1.1 Réponse de l'atome unique 9
1.1.1 Modèle semi-classique en trois étapes 9
1.1.2 Modèle quantique de Lewenstein 14
1.2 Structure temporelle de l'émission harmonique 17
1.2.1 Structure attoseconde : la dérive de fréquence atto 18
1.2.2 Structure femtoseconde : la dérive de fréquence harmonique 19
1.3 Réponse macroscopique 21
1.3.1 Position du problème 21
1.3.2 Accord de phase pour la GHOE dans les gaz 23
1.4 Génération d'harmoniques d'ordre élevé dans l'infrarouge moyen 25

2 Aspects expérimentaux de la génération d'harmoniques d'ordre élevé **29**
2.1 Dispositif expérimental de génération d'harmoniques d'ordre élevé 29
2.2 Accordabilité du laser 31
2.2.1 Amplificateur paramétrique optique 31
2.2.2 Filtre dispersif acousto-optique programmable 33
2.3 Caractérisation des harmoniques d'ordre élevé 34
2.3.1 Spectromètre à temps de vol d'électrons à bouteille magnétique . . . 35
2.3.2 Mesure de la phase spectrale par RABBIT 37

II Dynamique de photo-ionisation résonante **43**

3 Délai de photo-ionisation attoseconde **45**
3.1 Diffusion par un potentiel central 45
3.1.1 Position du problème 45
3.1.2 Les ondes sphériques libres 47
3.1.3 Les ondes partielles 49
3.1.4 Délai de Wigner 51
3.2 Mesure des délais de photo-ionisation 52
3.2.1 Délai de photo-ionisation et matrice de transition à un photon 52
3.2.2 Matrice de transition à deux photons 54
3.2.3 Phase et délai mesurés par l'interférométrie RABBIT 58
3.3 Expériences de mesure de délais de photo-ionisation attoseconde dans les gaz 59

4 Résonances auto-ionisantes de Fano **67**
4.1 Interaction entre un état discret et un continuum d'états 68
4.1.1 Fonctions propres 68
4.1.2 Section efficace 70
4.1.3 Phase de l'amplitude de transition vers une résonance de Fano 72
4.2 Interaction entre un état discret et plusieurs continua 74
4.3 Dynamique de l'auto-ionisation : État de l'art 75

5 Transitions résonantes à deux photons **79**
5.1 Amplitude de transition à deux photons 79
5.2 Cas d'impulsions non monochromatiques 82

III Dynamiques d'auto-ionisation dans l'hélium 85

6 Mesure de la phase de la transition au voisinage de la résonance $2s2p$ par RABBIT et Rainbow RABBIT 89
6.1 Mesures RABBIT . . . 89
6.2 Mesures Rainbow RABBIT . . . 93
6.3 Comparaison du RABBIT et du Rainbow RABBIT . . . 94

7 Reconstruction de la dynamique d'auto-ionisation 99
7.1 Paquet d'onde électronique dans le domaine spectral . . . 99
7.1.1 Paquet d'onde à deux photons . . . 99
7.1.2 Paquet d'onde à un photon . . . 101
7.2 Paquet d'onde électronique dans le domaine temporel . . . 102
7.3 Construction du profil spectral de la résonance au cours du temps . . . 105

8 Etude de la résonance $sp3^+$ et de l'influence de paramètres expérimentaux 109
8.1 Mesures Rainbow RABBIT à Lund . . . 109
8.1.1 Dispositif expérimental . . . 109
8.1.2 Excitation de la résonance 2s2p . . . 110
8.1.3 Excitation simultanée des résonances 2s2p et sp3+ . . . 114
8.2 Dynamiques d'auto-ionisation . . . 115
8.2.1 Représentations temps-énergie du paquet d'ondes résonant à deux photons issu de l'état 2s2p . . . 115
8.2.2 Paquet d'onde à deux résonances . . . 121
8.3 Influence de l'intensité d'habillage sur le profil de raie . . . 126

9 Comparaison des spectroscopies de photo-ionisation et d'absorption transitoire attoseconde pour l'étude de la dynamique d'auto-ionisation de l'hélium 133
9.1 Absorption transitoire attoseconde . . . 134
9.1.1 Section efficace et réponse dipolaire . . . 134
9.1.2 Réponse dipolaire dépendante du temps au voisinage d'une résonance de Fano . . . 135
9.2 Photo-ionisation . . . 139
9.3 Conclusions . . . 141

IV Dynamiques d'auto-ionisation dans le néon et l'argon 145

10 Mesure de la phase de la transition au voisinage de la résonance $2s2p^63p$ du néon par RABBIT 147
10.1 Section efficace . . . 147
10.2 Mesure de la phase par interférométrie RABBIT . . . 148
10.3 Discussion . . . 149

11 Mesure de la phase de la transition au voisinage de la résonance $3s3p^64p$ de l'argon par RABBIT et Rainbow RABBIT 153
11.1 Section efficace . . . 153
11.2 Mesure de la phase par interférométrie RABBIT . . . 154
11.2.1 Données de la littérature avec la GHOE à 800 nm . . . 154
11.2.2 Résultats expérimentaux avec la GHOE dans l'infrarouge moyen . . . 155
11.2.3 Discussion . . . 159
11.3 Mesure de la phase par Rainbow RABBIT . . . 160
11.3.1 Dispositif expérimental . . . 160
11.3.2 Séparation des deux composantes spin-orbite . . . 161
11.3.3 Résultats . . . 162
11.3.4 Conclusions . . . 164

V Polarimétrie de l'émission harmonique générée par un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé 169

12 Génération d'harmoniques d'ordre élevé polarisées elliptiquement 173
12.1 Polarisation de la lumière . . . 173
12.1.1 Grandeurs caractéristiques . . . 173
12.1.2 Caractérisation optique de la polarisation . . . 175
12.2 Génération d'harmoniques d'ordre élevé à partir d'un laser polarisé elliptiquement . . . 176
12.3 Autres méthodes de génération d'harmoniques d'ordre élevé polarisées elliptiquement . . . 178
12.3.1 Génération dans des molécules alignées . . . 178
12.3.2 Génération au voisinage d'une résonance . . . 180
12.4 GHOE à partir d'un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé . . . 183

13 Etude numérique de la GHOE par un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé 189
13.1 Méthodes numériques . . . 189
13.2 Champs de génération ultra-brefs . . . 191
13.3 Ionisation du milieu de génération . . . 195
13.4 Défaut de circularité du fondamental . . . 199

14 Mesure complète de l'état de polarisation de l'émission harmonique générée par un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé 203
14.1 Principe de la polarimétrie moléculaire . . . 203
14.1.1 Expression de la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire . . . 203
14.1.2 Détermination de s_1 et s_2 à partir de la distribution angulaire des ions dans le référentiel du laboratoire . . . 205
14.1.3 Détermination de s_3 à partir du dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire . . . 205
14.2 Dispositif expérimental . . . 206
14.3 Résultats . . . 209
14.3.1 Champs à ω et 2ω polarisés circulairement en sens opposé . . . 209
14.3.2 Champ à ω elliptique et champ à 2ω circulaire d'hélicité opposée . . . 213
14.4 Discussion . . . 214

Conclusions et Perspectives 219

Remerciements 227

Bibliographie 229

Publications 247

I Molecular frame photoemission by a comb of elliptical high-order harmonics : a sensitive probe of both photodynamics and harmonic complete polarization state 247

II Attosecond dynamics through a Fano resonance : Monitoring the birth of a photoelectron 265

III Time-frequency representation of autoionization dynamics in helium 273

INTRODUCTION

La photo-ionisation, une sonde de la structure électronique

L'effet photoélectrique est l'émission d'un électron par un matériau sous l'action d'un rayonnement lumineux. Mis en évidence expérimentalement par H. Hertz en 1887 [Hertz, 1887], ses principales caractéristiques sont déterminées par P. Lenard en 1902 [Lenard, 1902] : l'énergie des électrons émis (appelés *photoélectrons*) ne dépend pas de l'intensité mais de la longueur d'onde de la lumière ; seule la quantité d'électrons émis est proportionnelle à l'intensité lumineuse [Bonzel et Kleint, 1995]. Pour expliquer ces observations, A. Einstein proposa en 1905 le concept de photon, ou quantum de lumière, qui révolutionna la physique moderne et contribua au développement de la mécanique quantique [Einstein, 1905]. L'effet photoélectrique a d'abord été étudié sur des solides (en particulier des métaux) avant d'être étendu aux vapeurs d'alcalins puis aux gaz de l'air et aux gaz rares [Weissler, 1956]. Dans le contexte de cette thèse, l'effet photoélectrique correspond à l'ionisation simple d'un atome ou d'une molécule en phase gazeuse, à l'aide d'un ou deux photons. L'énergie de photon nécessaire se situe dans la gamme de l'eXtrême Ultra-Violet (XUV, 10 - 100 eV). Si l'absorption du photon est une transition quantique instantanée, l'électron doit ensuite s'extraire du potentiel ionique. Au cours de sa *diffusion* sur le potentiel, les interactions avec le noyau et le reste du nuage électronique *déphasent* la fonction d'onde électronique sortante. Grâce aux travaux issus de la théorie des collisions dans les années 1950, E. Wigner interprète les variations spectrales de ce déphasage comme un *délai* [Wigner, 1955][Smith, 1960][Eisenbud, 1948]. Pour la photo-ionisation, ces délais infimes sont restés théoriques jusqu'à leur observation expérimentale dans les années 2010 grâce au développement de la physique attoseconde [Schultze et al., 2010][Klünder et al., 2011].

Au cours du XXème siècle, la spectroscopie de photoélectrons se développa considérablement et s'affirma comme une méthode d'étude privilégiée de la structure (et de la dynamique) électronique des atomes, molécules et solides au même titre que la spectroscopie d'absorption ou d'émission de photons [Siegbahn, 1982]. En effet, en première approximation on peut considérer que la structure électronique de l'atome (ou molécule) ionisé n'est pas modifiée lors de la photo-ionisation. En régime de champ faible, un seul photon est absorbé et l'énergie du photoélectron obéit à la conservation de l'énergie. Dans ces conditions, l'énergie de liaison du photoélectron (la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de l'électron) est simplement égale à l'énergie de l'orbitale atomique (ou moléculaire) mise en jeu. En réalité, les interactions entre les électrons sont responsables de processus plus complexes :

- l'absorption d'un photon peut conduire à l'émission d'un photoélectron et à l'excitation concomitante d'un électron lié. Dans ce cas l'énergie de liaison du photoélectron émis est supérieure à l'énergie de l'orbitale. Sur le spectre de photoélectrons, le pic correspondant apparaît comme un satellite du pic de photo-ionisation directe. C'est le processus de *shake up* [Åberg, 1967].
- lorsqu'un électron de cœur est ionisé, le trou peut être comblé par un électron de valence. Pour assurer la conservation de l'énergie le système émet alors un second électron, c'est l'effet Auger [Auger, 1925].
- l'absorption du photon peut porter le système dans un état excité d'énergie supérieure à l'énergie d'ionisation. L'ionisation est alors indirecte après une excitation transitoire. Ce processus est appelé autoionisation [Fano, 1961].

Les durées caractéristiques de ces différents phénomènes peuvent être estimées à partir des largeurs spectrales des pics associés en exploitant la conjugaison temps-énergie. Ces dernières sont typiquement de l'ordre de la centaine de milli-électron-volts (1 eV = 1.602 $\times 10^{-19}$ J) , ce qui correspond à des durées de vie de la dizaine de femtosecondes (1 fs = 1 $\times 10^{-15}$ s). Cependant, la durée de vie représente la durée du processus complet conduisant à l'émission d'un électron mais ne donne aucune information sur les *dynamiques* électroniques qui ont lieu pendant les quelques femtosecondes qui suivent l'interaction avec le photon. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés en particulier aux dynamiques électroniques ayant lieu lors de l'autoionisation.

Les harmoniques d'ordre élevé pour étudier les dynamiques des électrons à leur échelle de temps naturelle

Les durées extrêmement courtes des dynamiques électroniques requièrent la production d'impulsions ultra-brèves pour leur étude résolue en temps. Une méthode de production en laboratoire d'impulsions de durée attoseconde (1 as = 1 $\times 10^{-18}$ s) repose sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE). Il s'agit d'un processus extrêmement non-linéaire qui permet de produire, lors de l'interaction laser-matière en régime de champ fort, un grand nombre d'harmoniques du fondamental. Dans ce processus, un laser infrarouge impulsionnel et énergétique est focalisé dans un jet de gaz atomique ou moléculaire. Si le milieu est centrosymétrique et si l'impulsion présente plusieurs cycles optiques, on assiste à l'émission d'un rayonnement cohérent composé des harmoniques impaires de la fréquence du laser de génération. De manière remarquable, l'intensité de ces harmoniques ne suit pas un comportement perturbatif. Au contraire, leur intensité est quasiment constante sur une large gamme spectrale. Ce phénomène a été observé pour la première fois à Chicago [McPherson et al., 1987] et à Saclay [Ferray et al., 1988] à la fin des années 1980. L'idée de produire des impulsions attosecondes par cette méthode émerge dans les années 1990 [Farkas et Tóth, 1992][Harris et al., 1993] : si toutes les harmoniques émises sur une large gamme spectrale sont en phase, alors elles donnent lieu dans le domaine temporel à l'émission d'un train d'impulsions ultra-brèves. Il fau-

dra attendre le début des années 2000 pour obtenir la démonstration expérimentale de la production d'un train d'impulsions attosecondes [Paul et al., 2001] et d'une impulsion attoseconde isolée [Hentschel et al., 2001].

Pour étudier une dynamique attoseconde par une méthode pompe-sonde dans le domaine temporel, l'idéal est de diposer d'impulsions de pompe et de sonde toutes deux de durée sub-femtoseconde [Tzallas et al., 2011][Takahashi et al., 2013]. Le faible flux de photons produit par GHOE avec les systèmes lasers actuels rend difficile la séparation d'une impulsion attoseconde en deux faisceaux de pompe et de sonde d'intensité suffisante pour réaliser les expériences. La plupart des expériences pompe-sonde avec des harmoniques utilisent alors le laser fondamental IR comme deuxième impulsion et mettent à profit soit la variation rapide du champ électrique à l'échelle du cycle optique ("streaking attoseconde") soit la variation de l'intensité laser d'impulsions dont la durée a été réduite à quelques cycles optiques (un cycle optique a une durée de 2.6 fs à 800 nm) grâce à l'élargissement du spectre dans un gaz puis recompression par réflexion sur des miroirs multicouches [Nisoli et al., 1996]. Cette méthode a permis d'étudier des dynamiques ultra-rapides dans les atomes [Goulielmakis et al., 2010], les molécules [Sansone et al., 2010][Calegari et al., 2014] et les solides [Schultze et al., 2014]. En utilisant le streaking attoseconde, la première mesure de délais entre les photoélectrons issus de différentes orbitales atomiques a été effectuée [Schultze et al., 2010]. Plus récemment, le streaking attoseconde a été utilisé pour mettre en évidence un délai supplémentaire au voisinage de satellites de *shake-up* [Ossiander et al., 2017]. Cependant, ce type d'expériences présente plusieurs inconvénients : il nécessite un dispositif expérimental complexe et exigeant ; les expériences utilisant les variations rapides du champ infra-cycle requièrent des intensités élevées qui peuvent perturber la dynamique à étudier ; et pour les expériences utilisant l'enveloppe, la résolution temporelle est intrinsèquement limitée par la durée du cycle optique laser.

Une approche équivalente, reposant sur la cohérence des harmoniques d'ordre élevé [Antoine et al., 1996][Salières et al., 1999], consiste à effectuer les mesures dans le domaine spectral. En effet, de manière similaire à l'interférométrie spectrale utilisée pour caractériser les impulsions optiques ultrabrèves (technique SPIDER)[Iaconis et Walmsley, 1998], il est possible de faire de l'*interférométrie électronique* entre paquets d'ondes produits par le rayonnement harmonique afin d'étudier leurs dynamiques. Les harmoniques étant séparées dans le domaine spectral de l'énergie de deux photons laser, la photo-ionisation à deux photons et deux couleurs permet de faire interférer les photoélectrons issus de l'absorption d'une harmonique et d'un photon laser avec ceux provenant de l'absorption de l'harmonique voisine et l'émission stimulée d'un photon laser. La technique expérimentale utilisée, appelée RABBIT (de l'anglais *Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photon Transitions* [Muller, 2002]), a été initialement développée pour mesurer la phase spectrale de l'émission harmonique [Paul et al., 2001] puis a été étendue à la caractérisation de paquets d'ondes électroniques produits lors de la photo-ionisation à deux photons XUV-laser d'un système atomique ou moléculaire en phase gazeuse. Avec cette méthode, il a été possible de mettre en évidence les dé-

lais attosecondes de photo-ionisation prédits par Wigner entre orbitales différentes d'un même atome [Klünder et al., 2011] ou d'une même molécule [Huppert et al., 2016], et entre orbitales de valence d'atomes différents [Guénot et al., 2014][Palatchi et al., 2014]. Il s'agit donc d'une technique de choix qui permet de révéler des détails fins du potentiel atomique. Si l'un des "bras" de l'interféromètre quantique fait intervenir une transition vers, par exemple, un état autoionisant, est-il possible de révéler les interactions électroniques se produisant lors de l'autoionisation ? Étant donnée la largeur spectrale des résonances d'autoionisation (~ 100 meV), on imagine qu'il est nécessaire d'accorder l'énergie des harmoniques pour couvrir toute la largeur de la résonance. Avant ma thèse, très peu d'expériences ont étudié l'influence d'un état résonant dans l'interférométrie électronique [Haessler et al., 2009][Swoboda et al., 2010][Chirla, 2011], sans toutefois en extraire des informations directes sur les dynamiques électroniques dans le domaine temporel. Au cours de ma thèse, l'équipe d'A. L'Huillier à Lund (Suède) a étudié les déphasages introduits par une résonance d'autoionisation dans l'interférométrie RABBIT [Kotur et al., 2016], indépendamment et parallèlement aux expériences que nous avons effectuées.

Vers une caractérisation complète du rayonnement harmonique

Dans les paragraphes précédents, nous avons évoqué la richesse de la photo-ionisation comme sonde des dynamiques électroniques (également nucléaires aux échelles de temps plus longues) et le potentiel des harmoniques d'ordre élevé pour les expériences de photo-ionisation résolues temporellement. Une des caractéristiques essentielles du rayonnement n'a pas été discutée : sa *polarisation*. En effet, l'interaction avec un rayonnement polarisé circulairement est une sonde de la nature chirale de la matière [Pasteur, 1848]. En particulier dans le domaine de l'XUV et des rayons X mous, la polarisation circulaire a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes : dans les molécules, la photo-ionisation d'une molécule chirale par un rayonnement polarisé circulairement crée une asymétrie avant-arrière dans la distribution angulaire des photoélectrons, un phénomène connu sous le nom de dichroïsme circulaire de photoélectrons [Powis, 2000][Böwering et al., 2001] et extrêmement sensible aux détails fins du potentiel moléculaire. L'interaction de molécules achirales avec un rayonnement synchrotron polarisé circulairement a également été utilisée comme sonde de dynamiques induites par l'ionisation d'électrons de cœur [Travnikova et al., 2010], ou au voisinage de résonances de forme [Jahnke et al., 2002] ou d'autoionisation [Dowek et al., 2010]. Dans les solides, l'interaction de rayons X polarisés circulairement avec un matériau magnétique donne lieu au dichroïsme circulaire magnétique [Stöhr, 1995], qui est dépendant des éléments constitutifs du matériau et permet donc l'imagerie holographique de domaines magnétiques [Eisebitt et al., 2004]. Par conséquent, la production d'impulsions ultrabrèves dans l'XUV et les rayons X mous polarisées circulairement permettrait par exemple l'étude résolue en temps de la reconnaissance chirale [Comby et al., 2016] ou bien des dynamiques de spin ultra-rapides dans les matériaux magnétiques ("femtomagnétisme") [Beaurepaire et al., 1996].

Ainsi, plusieurs méthodes de génération d'harmoniques d'ordre élevé polarisées

circulairement ont été proposées ces dernières années [Eichmann et al., 1995][Zhou et al., 2009][Mairesse et al., 2010][Ferré et al., 2015b]. Cependant, aucune *caractérisation complète* de l'état de polarisation des harmoniques n'avait été effectuée au début de ma thèse. En effet, la polarimétrie optique nécessite un polariseur, un analyseur et un élément déphaseur (lame quart d'onde) [Born et Wolf, 1980]. La faible transmission des optiques dans le domaine XUV, en particulier le manque d'éléments déphaseurs, rend la transposition des techniques expérimentales du visible dans l'XUV très difficile. La plupart des études de polarimétrie effectuées de manière optique sur les harmoniques jusqu'à présent sont donc "incomplètes", c'est-à-dire qu'elles ne permettent pas de mesurer le signe de l'ellipticité (qui caractérise le sens de rotation du vecteur champ électrique) ni de distinguer la partie polarisée du rayonnement d'une éventuelle partie dépolarisée.

La *photo-ionisation*, cette fois étudiée dans le *référentiel moléculaire*, peut agir comme un *polarimètre*. En effet, lors de la photo-ionisation dissociative d'une molécule, la distribution angulaire des ions fragments et des électrons émis dépend de l'état de polarisation du rayonnement incident [Lebech et al., 2003][Dowek et Lucchese, 2012]. Ainsi si la réaction de photo-ionisation dissociative a été étudiée grâce à un rayonnement de polarisation connue (par exemple produit au synchrotron [Nahon et al., 2012]) permettant de la "calibrer", la mesure de la distribution des ions et des électrons peut servir à déterminer la polarisation de n'importe quelle source de lumière à la même fréquence. Cette méthode, appelée *polarimétrie moléculaire*, a été développée par l'équipe de D. Dowek à Orsay. Nous l'avons utilisée au cours de ce travail pour déterminer complètement l'état de polarisation d'harmoniques d'ordre élevé générées dans des conditions particulières.

Objectifs et plan de la thèse

Les deux principaux objectifs de ce travail sont :

(i) étudier les dynamiques électroniques lors de l'autoionisation en utilisant les harmoniques d'ordre élevé et l'interférométrie électronique.

(ii) déterminer l'état de polarisation complet des harmoniques d'ordre élevé grâce à la photo-ionisation dissociative dans le référentiel moléculaire.

Dans la première partie, nous introduirons les bases théoriques et expérimentales de la génération d'harmoniques d'ordre élevé. Nous présenterons un modèle simple rendant compte des principales caractéristiques du rayonnement harmonique que nous détaillerons. Les techniques expérimentales de production des harmoniques, d'accordabilité du laser fondamental et d'interférométrie électronique RABBIT seront également explicitées.

Ensuite, la partie II exposera les concepts fondamentaux issus de la théorie des collisions nécessaires à l'interprétation des délais de photo-ionisation de Wigner, ainsi

que la théorie de Fano de l'autoionisation. Nous détaillerons en particulier les amplitudes de transition à deux photons *via* un état autoionisant. Ces éléments de transition sont accessibles expérimentalement grâce à l'interférométrie RABBIT.

La troisième partie traitera des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'autoionisation dans l'hélium. Les premières expériences effectuées à Saclay au voisinage de l'état doublement excité $2s2p$ ont permis de développer une nouvelle méthode d'interférométrie électronique résolue spectralement appelée *Rainbow* RABBIT. Les mesures d'amplitude et de phase de transition effectuées par Rainbow RABBIT permettent de reconstruire la dynamique du paquet d'onde électronique issu de la résonance de Fano dans le domaine temporel. Ces études ont été complétées par d'autres mesures effectuées en collaboration avec l'équipe d'A. L'Huillier à l'université de Lund (Suède) qui seront également présentées. Enfin, les observables du Rainbow RABBIT seront comparées avec les observables d'expériences d'absorption transitoire attoseconde, un autre outil de la physique attoseconde qui a été utilisée pour sonder la résonance $2s2p$ de l'hélium parallèlement à nos travaux dans un autre laboratoire (groupe de T. Pfeifer au MPK-Heidelberg).

La partie IV traitera des résultats d'expériences RABBIT et Rainbow RABBIT au voisinage de résonances de Fano dans l'argon et le néon. Ces expériences ont été effectuées en collaboration avec l'équipe d'A. L'Huillier à Lund d'une part, et en collaboration avec le groupe de L. DiMauro et P. Agostini à l'université d'état de l'Ohio (Columbus, États-Unis) d'autre part. Les mesures sont comparées à des calculs effectués par l'équipe de F. Martín à Madrid (Espagne).

Finalement, dans la partie V nous étudierons l'état de polarisation des harmoniques d'ordre élevé générées par un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé. Nous présenterons d'abord différentes méthodes proposées pour obtenir un rayonnement harmonique polarisé circulairement et montrerons les avantages du schéma à deux couleurs. L'état de polarisation complet des harmoniques sera ensuite étudié théoriquement par la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, et expérimentalement grâce à la méthode de polarimétrie moléculaire. Les expériences correspondantes ont été effectuées en collaboration avec l'équipe de D. Dowek à Orsay.

Première partie

La génération d'harmoniques d'ordre élevé

CHAPITRE 1

THÉORIE DE LA GÉNÉRATION D'HARMONIQUES D'ORDRE ÉLEVÉ

1.1 Réponse de l'atome unique

1.1.1 Modèle semi-classique en trois étapes

Le modèle semi-classique de la génération d'harmoniques d'ordre élevé est proposé en 1993 par [Schafer et al., 1993] et [Corkum, 1993]. Brièvement, l'interaction entre un champ laser intense et un atome ou une molécule déforme le potentiel ressenti par les électrons du système. Un paquet d'onde électronique peut alors être émis par ionisation tunnel (**1**). Le paquet d'onde électronique libéré est accéléré par le champ laser (**2**). Lorsque le champ change de signe, le paquet d'onde est ramené vers l'ion parent avec lequel il peut recombiner en émettant l'énergie cinétique accumulée dans le champ sous la forme d'un photon dans le domaine de l'extrême ultra-violet XUV (**3**). Dans la suite nous détaillons successivement ces trois étapes.

Ionisation tunnel Considérons un électron de l'atome d'hydrogène [1] isolé dans son état fondamental, d'énergie $-Ip$ où Ip est le potentiel d'ionisation. L'électron est soumis au potentiel coulombien du noyau, de la forme $V_0(x) = -e/4\pi\epsilon_0|x|$ où x est la distance électron-noyau (figure 1.1(a)), e la charge de l'électron et ϵ_0 la permittivité du vide. En présence d'un champ électrique polarisé linéairement, de pulsation ω, $\vec{\mathcal{E}}(t) = \mathcal{E}_0 \cos(\omega t)\vec{u_x}$, l'énergie totale de l'électron devient

$$V(x,t) = eV_0(x) - ex\mathcal{E}(t) \tag{1.1}$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|x|} - ex\mathcal{E}_0 \cos(\omega t) \tag{1.2}$$

Si le potentiel d'interaction avec le champ est négligeable devant le potentiel coulombien, l'influence du champ peut être traitée de manière perturbative. Le champ "intra-atomique" peut être estimé en prenant $x = a_0$ le rayon de l'orbite de Bohr, et est de l'ordre de $E_{\text{atom}} \backsim e/4\pi\epsilon_0 a_0^2 \backsim 5 \times 10^11$ V/m, soit une intensité $I_{\text{atom}} \backsim 3.5 \times 10^{16}$ W/cm^2. Ainsi, en présence d'un champ laser intense ($I \backsim 10^{14}$ W/cm^2), l'interaction avec le champ électrique n'est plus perturbative. Comme illustré sur la figure 1.1(b), le champ laser abaisse la barrière de potentiel ressentie par l'électron. Une partie du paquet d'onde électronique (POE) peut alors la traverser par effet tunnel, avec une probabilité qui dépend de la hauteur et de l'épaisseur de la barrière ainsi que de la durée pendant laquelle elle est abaissée. Dans le cas extrême de la figure 1.1(c),

1. Par commodité nous présentons le cas de l'atome le plus simple, qui peut être généralisé aux autres atomes et aux molécules.

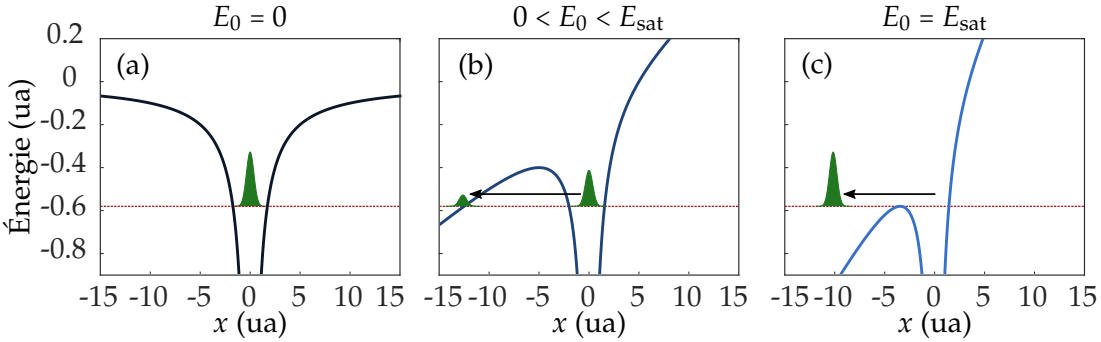

FIGURE 1.1: Potentiel ressenti par un électron dans l'argon (Ip = 15.76 eV = 0.58 ua) (a) en l'absence de champ électrique, (b) en présence d'un champ $\mathcal{E}_0$ = 0.04 ua ($I = 5.5 \times 10^{13}$ W/cm^2), (c) en présence d'un champ à l'éclairement de saturation de l'argon $\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_{sat}$ = 0.084 ua ($I = 2.4 \times 10^{14}$ W/cm^2).

Gaz	Ip (eV)	I_{sat} (W/cm^2)
He	24.58	1.5×10^{15}
Ne	21.56	8.7×10^{14}
Ar	15.76	2.5×10^{14}
Xe	12.12	9×10^{13}

TABLEAU 1.1: Potentiel d'ionisation Ip et intensité de suppression de barrière I_{sat} pour différents gaz couramment utilisés pour la GHOE.

le champ laser est suffisamment intense pour supprimer complètement la barrière [Augst et al., 1989][Bauer et Mulser, 1999]. Dans ces conditions, la valeur maximale de l'énergie est égale à $-Ip$. Cette valeur est atteinte en x_0 tel que $V'(x_0) = 0$. Considérons que ce maximum est atteint lorsque le champ électrique est maximal, $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0$. En dérivant 1.2, il vient simplement :

$$|x_0| = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\sqrt{\mathcal{E}_0}} \tag{1.3}$$

Avec $V(x_0) = -Ip$, l'intensité du champ laser nécessaire à la suppression de la barrière est

$$I_{sat} = \frac{Ip^4}{16} \; ; \; I_{sat}[\mathrm{W/cm^2}] = 4 \times 10^9 Ip^4[\mathrm{eV}] \tag{1.4}$$

Les intensités de suppression de barrière, ou de saturation, pour différents gaz couramment utilisés pour la GHOE sont rassemblées dans le tableau 1.1. Pour que la GHOE soit efficace, l'intensité laser doit être inférieure à l'intensité de saturation afin de ne pas complètement "vider" l'état fondamental.

Cette approche doit être complétée par un aspect dynamique dans le cas d'un champ laser oscillant : pour que l'ionisation tunnel ait lieu il faut que la barrière tunnel soit abaissée pendant une durée suffisante par rapport à la période d'oscillation du champ. Ce rapport est caractérisé par le paramètre de Keldysh [Keldysh et al., 1965] $\gamma = \sqrt{Ip/Up}$ où Up est l'énergie pondéromotrice du champ :

$$Up = \frac{e^2\mathcal{E}_0^2}{4m\omega^2} \propto I\lambda^2 \tag{1.5}$$

Le régime d'ionisation tunnel correspond à $\gamma < 1$. Pour $\gamma > 1$, on parle de régime multiphotonique. Le régime de suppression de barrière correspond à $\gamma \ll 1$. Par exemple, pour l'argon avec un champ laser à 800 nm d'intensité 2×10^{14} W/cm^2, $Up = 12$ eV soit $\gamma = 0.8$ et on se trouve dans le régime d'ionisation tunnel.

Accélération du paquet d'onde électronique dans le champ laser La dynamique de l'électron libéré dans le continuum par ionisation tunnel, en présence du champ électrique, est traitée classiquement. Les effets à longue portée du potentiel atomique sont négligés. La seule force agissant sur l'électron étant la force de Lorentz, on a :

$$m\ddot{x} = -e\mathcal{E}_0 \cos(\omega t) \tag{1.6}$$

L'instant d'ionisation est noté t_i. On suppose que l'électron est émis en $x(t_i) = 0$, c'est-à-dire que l'on néglige le mouvement à travers la barrière tunnel, avec une vitesse initiale nulle $\dot{x}(t_i) = 0$. L'intégration de l'équation 1.6 deux fois donne l'équation de la trajectoire de l'électron :

$$x(t) = \frac{e\mathcal{E}_0}{m\omega^2}\left[\cos(\omega t) - \cos(\omega t_i)\right] + \frac{e\mathcal{E}_0}{m\omega}(t - t_i)\sin(\omega t_i) \tag{1.7}$$

L'électron oscille dans le champ selon la direction $\vec{u}_x$ et, pour certains instants d'ionisation, peut retourner en $x = 0$ c'est-à-dire recombiner sur son ion parent. L'excursion de l'électron dans le continuum est de l'ordre de 50 unités atomiques (u. a.), soit 2.6 nm.

Recombinaison Lors de la recombinaison électron-ion, le système peut convertir l'énergie cinétique Ec accumulée dans le continuum en un photon d'énergie $\hbar\omega = Ec + Ip$. L'équation 1.7 suggère que la recombinaison est possible à chaque oscillation de l'électron au voisinage de l'ion. Cependant, si la dynamique du POE dans la direction de polarisation du champ est bien décrite classiquement, elle l'est beaucoup moins dans la direction transverse à sa trajectoire. Le POE s'étale dans la direction transverse au cours de la propagation. La probabilité de recombinaison en $x = 0$ diminue donc à chaque période, ainsi on considère uniquement le premier retour en $x = 0$. La résolution numérique de l'équation 1.7 permet la détermination de cet instant de recombinaison t_r tel que $x(t_r) = 0$. Les trajectoires électroniques correspondantes sont illustrées sur la figure 1.2(a). À la recombinaison, l'électron possède une énergie cinétique

$$Ec\,(t_r) = \frac{e^2\mathcal{E}_0^2}{2m\omega^2}\left[\sin(\omega t_r) - \sin(\omega t_i)\right]^2 \tag{1.8}$$

Le calcul de Ec pour chaque couple (t_i, t_r) est effectué pour les trajectoires de la figure 1.2(a), et est représenté figure 1.2(b).

On peut tirer plusieurs conlcusions importantes de ces calculs. Premièrement, on constate que l'énergie cinétique qui peut être accumulée par l'électron possède un maximum $Ec^{\max} = 3.17\,Up$ [Krause et al., 1992]. Ainsi l'énergie de photon maximale atteinte, appelée énergie de coupure, est

$$(\hbar\omega)^{\max} = Ip + 3.17\,Up \tag{1.9}$$

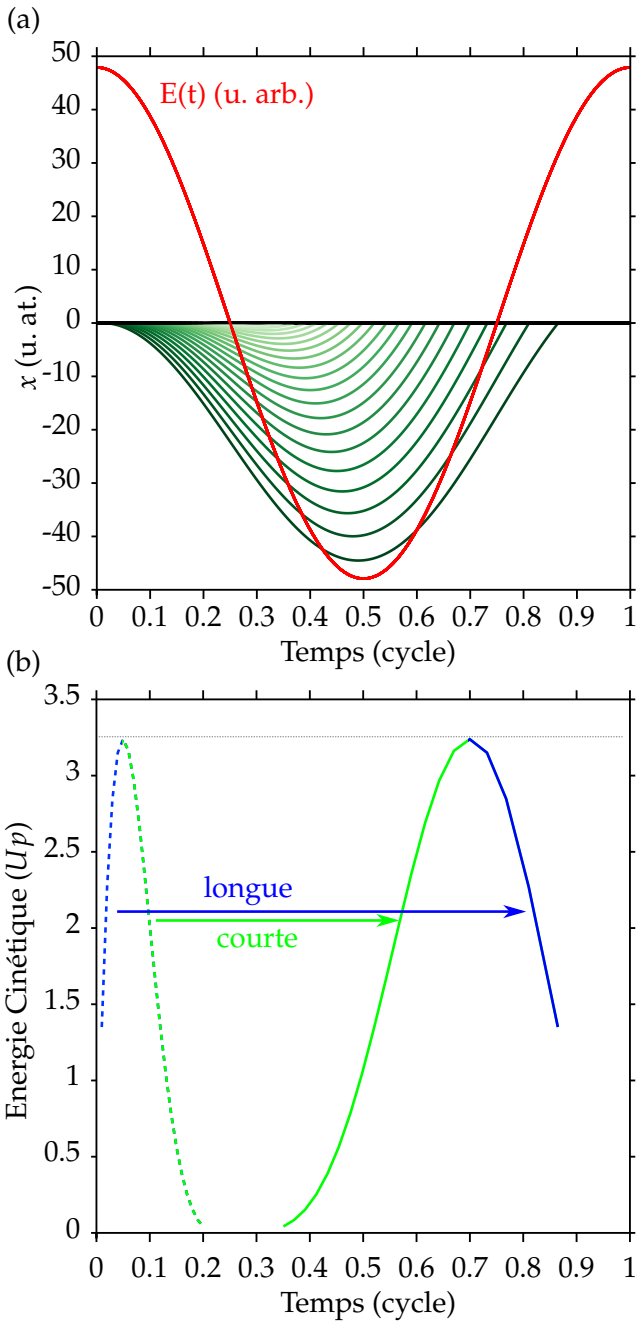

FIGURE 1.2: (a) Champ électrique (rouge) et trajectoires électroniques (vert) calculées classiquement pour un électron dans un champ d'intensité $I = 2.2 \times 10^{14}$ W/cm^2 à 800 nm. (b) Energie cinétique de l'électron à la recombinaison, instants d'ionisation (pointillés) et de recombinaison (trait continu) correspondant aux trajectoires classiques de (a).

Par exemple, dans l'argon avec un laser à 800 nm d'intensité 2×10^{14} W/cm^2, $(\hbar\omega)^{\max} \approx 15.8 + 3.17 \times 12 = 53.8$ eV, dans le domaine de l'extrême UV. Pour augmenter l'énergie de photon maximale atteignable, d'après l'équation 1.9 et la définition de l'énergie pondéromotrice 1.5, plusieurs solutions sont envisageables :

i) utiliser un gaz de plus haut potentiel d'ionisation.

ii) augmenter l'intensité du laser.

iii) augmenter la longueur d'onde du laser.

La gamme de potentiel d'ionisation des espèces neutres a une étendue limitée (12 eV entre le xénon et l'hélium, voir tableau 1.1), ainsi la solution (i) appliquée toute seule ne permet pas d'atteindre des énergies de photon très élevées. Les ions ont des énergies d'ionisation bien plus élevées que les atomes neutres mais très peu d'expériences de GHOE dans un milieu ionisé ont été reportées à ce jour [Popmintchev et al., 2015]. En effet, la forte densité électronique correspondante est très défavorable à une émission macroscopique efficace (voir paragraphe 1.3). Comme nous l'avons vu précédemment, l'intensité laser ne peut excéder l'intensité de suppression de barrière I_{sat} pour que le processus soit efficace. Cependant, I_{sat} varie très non-linéairement avec le potentiel d'ionisation (tableau 1.1) si bien que la combinaison des solutions i) et ii) a permis de produire des énergies de photon s'étendant dans la fenêtre de l'eau (280 - 540 eV) et allant jusqu'au keV, grâce à des impulsions de seulement quelques cycles optiques qui minimisent les effets d'ionisation [Spielmann et al., 1997][Seres et al., 2005]. Plus récemment, l'approche iii) a été privilégiée pour atteindre des énergies de photons dans le domaine des rayons X mous, jusqu'à 1.6 keV [Chen et al., 2010][Popmintchev et al., 2012] (voir aussi paragraphe 1.4).

Deuxièmement, la figure 1.2(b) montre qu'une énergie cinétique donnée peut être atteinte à deux instants de recombinaison différents, correspondant à des trajectoires électroniques distinctes. Les deux familles de trajectoires sont appelées "courtes" et "longues" selon la durée de l'excursion de l'électron dans le continuum. Pour la trajectoire courte (resp. longue), l'énergie augmente (resp. diminue) avec l'instant de recombinaison. Les harmoniques émises lors de ces différentes trajectoires possèdent des propriétés distinctes, qui seront détaillées par la suite. Elles convergent pour devenir indiscernables à l'énergie de coupure.

Structure spectrale de l'émission : les harmoniques d'ordre élevé Ce processus en trois étapes se répète à chaque extremum du champ électrique, c'est-à-dire tous les demi-cycles (avec un changement de signe du dipôle induit). Il a donc une périodicité de $T/2$, où $T = 2\pi/\omega$ est la période du laser de génération. Cette périodicité temporelle se traduit dans le domaine spectral par une périodicité à 2ω. Le milieu de génération étant centro-symétrique, seules les harmoniques impaires sont émises. Ainsi, pour une impulsion laser suffisamment longue (plusieurs cycles), le spectre obtenu se compose d'un peigne d'harmoniques impaires séparées par $2\hbar\omega$ (figure 1.3).

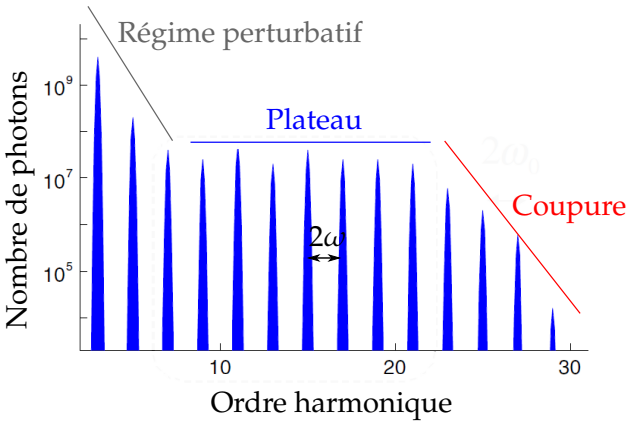

FIGURE 1.3: Spectre harmonique typique. Adapté de [Salières et Lewenstein, 2001].

Dans ce modèle, l'étape d'ionisation tunnel est traitée quantiquement tandis que la dynamique de l'électron libre dans le champ est traitée de manière classique, d'où son appellation semi-classique. Il donne une image simple du processus et permet d'accéder à des quantités importantes telles que l'énergie de coupure et les instants d'ionisation et de recombinaison. Cependant, le processus de GHOE résulte de l'interférence entre la partie du paquet d'onde électronique ionisée et la partie restée dans l'état fondamental. Sa description complète fait donc appel à la mécanique quantique.

1.1.2 Modèle quantique de Lewenstein

Le traitement quantique de la GHOE est développé par Maciej Lewenstein en 1994 [Lewenstein et al., 1994]. Il donne une justification des hypothèses du modèle semi-classique et permet de prendre en compte les effets quantiques tels que l'ionisation tunnel, la diffusion du POE et les interférences entre chemins quantiques. Nous décrivons ici brièvement les bases de ce modèle. On considère un atome dans l'approximation d'un seul électron actif soumis au champ laser $\vec{\mathcal{E}}(t)$ polarisé linéairement selon $\vec{u}_x$. La dynamique électronique est décrite par l'équation de Schrödinger (en unités atomiques) :

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi(\vec{x},t)\rangle = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_0(\vec{x}) - \mathcal{E}_0 x\cos(\omega t)\right)|\psi(\vec{x},t)\rangle \tag{1.10}$$

On fait alors les approximations suivantes pour calculer la fonction d'onde $|\psi(\vec{x},t)\rangle$:

(i) En ce qui concerne les états liés, la contribution des états excités est négligeable, seul l'état fondamental est pris en compte. Ceci est valable dans le régime d'ionisation tunnel ($\gamma < 1$) dans lequel le laser n'induit pas de transfert de population de l'état fondamental vers les états excités.

(ii) L'influence du potentiel coulombien sur la dynamique de l'électron dans le continuum est négligée. Dans le continuum l'électron est uniquement soumis

à un champ électrique intense ; c'est l'approximation du champ fort (*Strong Field Approximation*, SFA).

Le spectre harmonique est calculé en effectuant la transformée de Fourier du moment dipolaire $x(t) = \langle\psi(t)|\, x\, |\psi(t)\rangle$,

$$x(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)\, \mathrm{e}^{i\Omega t}\, \mathrm{d}t \tag{1.11}$$

où Ω est la pulsation de l'harmonique émise, notée dans la suite indifféremment $\Omega = \omega_q = q\omega$. Le modèle de Lewenstein donne l'expression de $x(t_r)$ à l'instant de recombinaison :

$$x(t_r) = i \int_0^{t_r} \mathrm{d}t_i \int \mathrm{d}^3\vec{p}\, \vec{d}^*_{\vec{p}+\vec{A}(t_r)} \exp\left[iS(\vec{p}, t_i, t_r)\right] \vec{\mathcal{E}}(t_i)\, \vec{d}_{\vec{p}+\vec{A}(t_i)} (+c.c.??) \tag{1.12}$$

Dans cette expression, $\vec{p}$ est le moment canonique, $\vec{d}$ est le moment dipolaire de la transition entre l'état fondamental et le continuum, et $\vec{A}$ est le potentiel vecteur associé au champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$. Le terme S est appelée intégrale d'action le long de la trajectoire électronique.

Interprétation En lisant l'expression 1.12 de droite à gauche, on retrouve le modèle semi-classique en trois étapes :

(1) à l'instant d'ionisation t_i, une partie du POE passe de l'état fondamental au continuum *via* une transition dipolaire électrique. $\vec{p}$ étant le moment canonique, l'impulsion à cet instant est égale à $\vec{p} + \vec{A}(t_i)$ et l'amplitude de la transition s'écrit $\vec{\mathcal{E}}(t_i)\, \vec{d}_{\vec{p}+\vec{A}(t_i)}$.

(2) entre les instants t_i et t_r, le POE se propage dans le continuum sous l'action du champ laser et acquiert une phase

$$S(\vec{p}, t_i, t_r) = -\int_{t_i}^{t_r} \left(Ip + \frac{(\vec{p} + \vec{A}(t))^2}{2} \right) \mathrm{d}t \tag{1.13}$$

(3) à la recombinaison à l'instant t_r, l'impulsion est égale à $\vec{p} + \vec{A}(t_r)$. Le dipôle de recombinaison étant le complexe conjugué du dipôle de photoioinisation, l'amplitude de transition lors de la recombinaison est $\vec{d}^*_{\vec{p}+\vec{A}(t_r)}$.

Calcul des trajectoires La transformée de Fourier de l'expression 1.12 donne

$$x(\Omega) = \int \mathrm{d}t_r \int \mathrm{d}t_i \int \mathrm{d}^3\vec{p}\, b(t_r, t_i, \vec{p}) \exp \underbrace{\left[iS(\vec{p}, t_i, t_r) + i\Omega t_r\right]}_{i\phi_\Omega(\vec{p}, t_i, t_r)} \tag{1.14}$$

Dans cette expression, la somme est effectuée sur tous les instants d'ionisation, de recombinaison, et tous les moments canoniques, c'est-à-dire sur toutes les trajectoires électroniques. Cette infinité de chemins possibles rend le calcul difficile. Le calcul se simplifie si la somme n'est effectuée que sur les trajectoires contribuant significativement à l'émission. Afin de déterminer ces contributions majoritaires, on

applique le principe de la phase stationnaire : la phase de l'intégrand dans l'expression 1.14 varie à une échelle de temps beaucoup plus rapide que son amplitude. Pour un chemin dont la phase varie très rapidement, les différentes contributions s'annulent dans la somme, rendant alors la contribution de ce chemin négligeable. Les principales trajectoires correspondent alors aux points où la phase ne varie pas le long des trois variables $\vec{p}$, t_i et t_r. Cette condition se traduit par les équations de point selle suivantes :

$$\frac{\partial \phi_\Omega(\vec{p}, t_i, t_r)}{\partial t_i} = Ip + \frac{(\vec{p} + \vec{A}(t_i))^2}{2} = 0 \tag{1.15}$$

$$\frac{\partial \phi_\Omega(\vec{p}, t_i, t_r)}{\partial t_r} = -Ip - \frac{(\vec{p} + \vec{A}(t_r))^2}{2} + \Omega = 0 \tag{1.16}$$

$$\nabla_{\vec{p}} \phi_\Omega(\vec{p}, t_i, t_r) = -x(t_r) + x(t_i) = 0 \tag{1.17}$$

1.15 correspond à la conservation de l'énergie à l'instant d'ionisation et indique que le POE possède initialement une énergie cinétique négative. Ceci correspond à un instant d'ionisation t_i complexe et est un reliquat de l'ionisation tunnel. 1.16 est simplement la conservation de l'énergie à l'instant de recombinaison, $\Omega = Ip + \frac{(\vec{p}+\vec{A}(t_r))^2}{2}$. Enfin, 1.17 indique que le POE retourne à sa position initiale. La résolution de ce système d'équations permet de calculer t_i, t_r et $\vec{p}$.

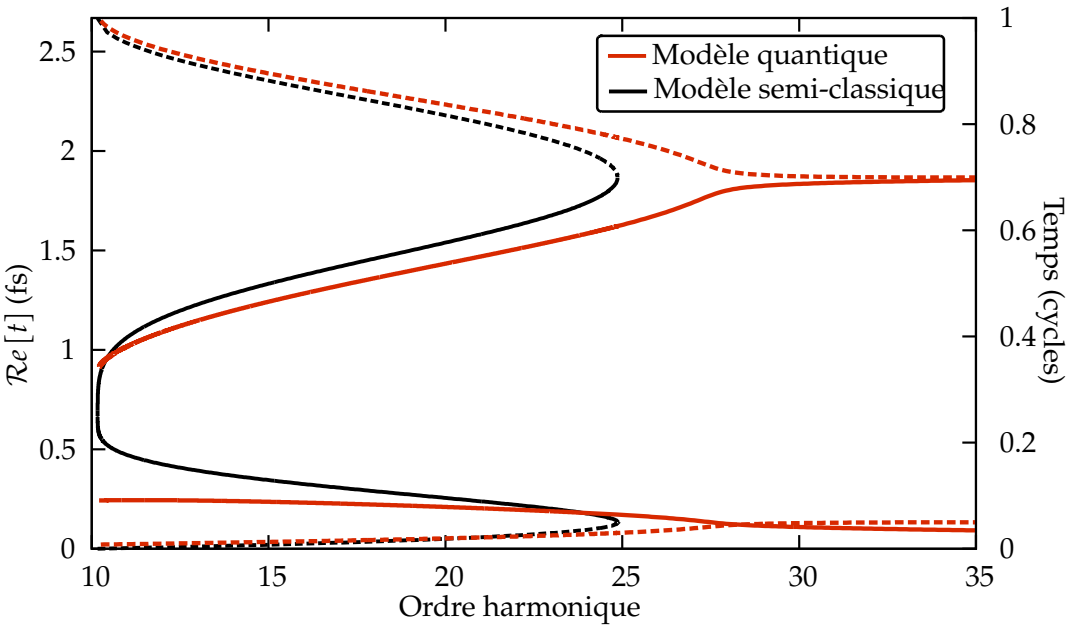

FIGURE 1.4: Instants d'ionisation et de recombinaison en fonction de l'énergie du photon émis calculés par le modèle semi-classique (noir) et le modèle quantique (rouge) dans l'argon avec un champ laser à 800 nm d'intensité 2.5×10^{14} W/cm^2.

La figure 1.4 montre le calcul de la partie réelle de l'instant d'ionisation/de recombinaison en fonction de l'énergie du photon harmonique émis avec le modèle de Lewenstein. Comme dans le modèle semi-classique, il existe deux familles de trajectoires, "courtes" et "longues", conduisant à la même énergie de photon et convergeant dans la coupure. Le modèle quantique donne également une expression de

l'énergie de coupure

$$(\hbar\omega)^{\max} = f(\frac{Ip}{Up}) + 3.17\,Up \tag{1.18}$$

où f est un facteur dépendant du rapport Ip/Up variant de 1.32 à 1.2 lorsque la rapport Ip/Up varie de 1 à 4. Enfin, la comparaison avec les résultats du modèle semi-classique montre un bon accord. Bien que complexe dans le modèle de Lewenstein, l'instant d'ionisation t_i possède une partie réelle comparable à l'instant d'ionisation calculé par le modèle semi-classique.

1.2 Structure temporelle de l'émission harmonique

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu que l'émission harmonique se compose dans le domaine spectral d'un grand nombre de fréquences, multiples impaires de la fréquence laser fondamentale. La largeur spectrale émise supporte *a priori* une durée d'impulsion attoseconde [Farkas et Tóth, 1992][Harris et al., 1993], si toutes les composantes spectrales émises possèdent la relation de phase adéquate. Considérons ici un spectre composé de n harmoniques monochromatiques d'amplitude spectrale A_q et de phase spectrale ϕ_q. Ceci revient à considérer l'impulsion femtoseconde de génération comme infiniment longue. Le profil temporel de l'émission s'écrit alors :

$$\mathcal{I}(t) = \left|\sum_{q=1}^{n} A_q \mathrm{e}^{-iq\omega t + i\phi_q}\right|^2 \tag{1.19}$$

Si ϕ_q est constante quel que soit q, l'impulsion est dite limitée par transformée de Fourier. Sa durée est alors minimale étant donnée sa largeur spectrale. Ce cas est illustré sur la figure 1.5 : l'impulsion correspondant au spectre harmonique de largeur totale N où chaque harmonique possède une largeur $\delta\omega$ est un train d'impulsions attosecondes. La largeur temporelle du train est $1/\delta\omega$, et chaque impulsion dans le train a une durée $1/N$. Si ϕ_q est linéaire avec q, le profil temporel est le même que précédemment, mais décalé temporellement de $t_e = \partial\phi_q/\partial\omega$, ce délai de groupe est également appelé temps d'émission. Si ϕ_q a un autre comportement, alors l'impulsion est plus longue que la durée donnée par la limite de Fourier. Les différentes composantes spectrales de l'impulsion ne sont pas émises au même moment. $t_e(\omega_q)$ est alors le retard de groupe associé à la fréquence ω_q. Dans le cas extrême où la phase entre chaque harmonique est aléatoire, l'émission lumineuse devient continue. Il est donc important de connaître la phase spectrale des harmoniques pour l'étude et la mise en forme d'impulsions attosecondes.

Comme l'illustre la figure 1.5, deux types de phases spectrales sont à considérer [2] : la relation de phase entre harmoniques consécutives qui a une influence sur la durée des impulsions dans le train, et la phase spectrale d'une harmonique donnée qui modifie globalement le train. Ces deux phases sont responsables respectivement

2. Évidemment, il n'y a qu'une seule phase spectrale, mais on peut l'étudier à différentes échelles.

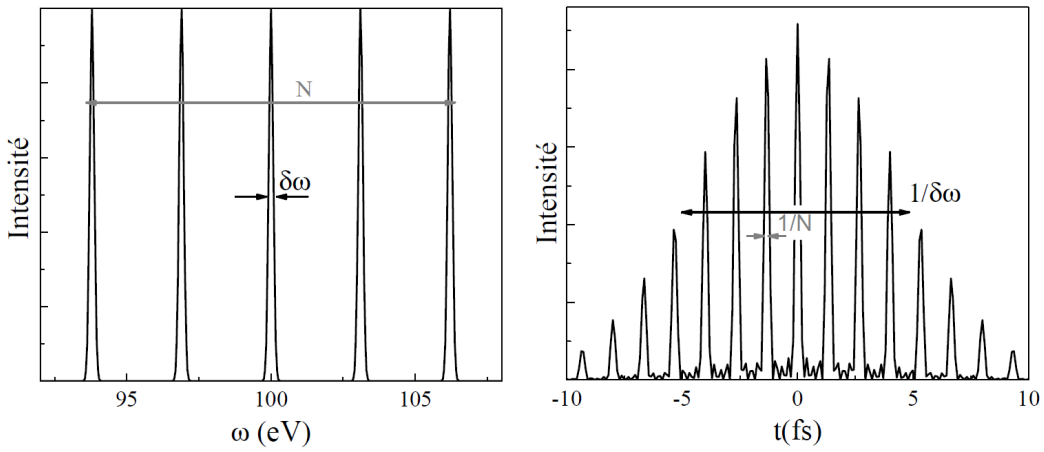

FIGURE 1.5: Structure temporelle d'un peigne harmonique limité par transformée de Fourier. Extrait de [Mairesse, 2005].

de la dérive de fréquence attoseconde (ou *chirp* atto) et de la dérive de fréquence harmonique (ou *chirp* harmonique/femto).

1.2.1 Structure attoseconde : la dérive de fréquence atto

Les deux modèles présentés précédemment montrent que les différentes harmoniques ne sont pas émises au même instant (figures 1.2 et 1.4) : pour les trajectoires courtes (resp. longues), les hautes énergies sont émises après (resp. avant) les basses énergies. [Mairesse, 2005] montre que $t_e(\omega_q)$ est directement relié à l'instant de recombinaison $t_r(\omega_q)$. Dans le cadre du modèle de Lewenstein, la variation de t_e avec l'ordre harmonique est linéaire dans le plateau, avec une pente opposée pour les deux familles de trajectoires, et constante dans la coupure. Ainsi, sous réserve de sélectionner un type de trajectoires, la phase harmonique est quadratique dans le plateau et linéaire dans la coupure. Cette phase spectrale peut être mesurée (par exemple avec la méthode RABBIT exposée dans la suite), et la mesure pour les trajectoires courtes est en très bon accord avec le modèle théorique (figure 1.6) [Mairesse et al., 2003][Mairesse et al., 2004]. La dérive de fréquence atto est intrinsèquement liée au processus de GHOE : dans un demi-cycle, les fréquences émises correspondent à différentes trajectoires électroniques et ne sont donc pas synchronisées.

La dérive de fréquence linéaire dans le plateau correspond à une phase spectrale quadratique et donc à un élargissement temporel des impulsions attosecondes dans le train. Cependant, on remarque que la sélection spectrale des harmoniques de la coupure uniquement, dont la phase spectrale est linéaire, permet d'obtenir des impulsions limitées par Fourier mais dont la durée ne pourra pas être très courte du fait de la décroissance exponentielle de l'intensité harmonique. Notons que le délai de groupe linéaire peut être partiellement compensé si l'impulsion est propagée à

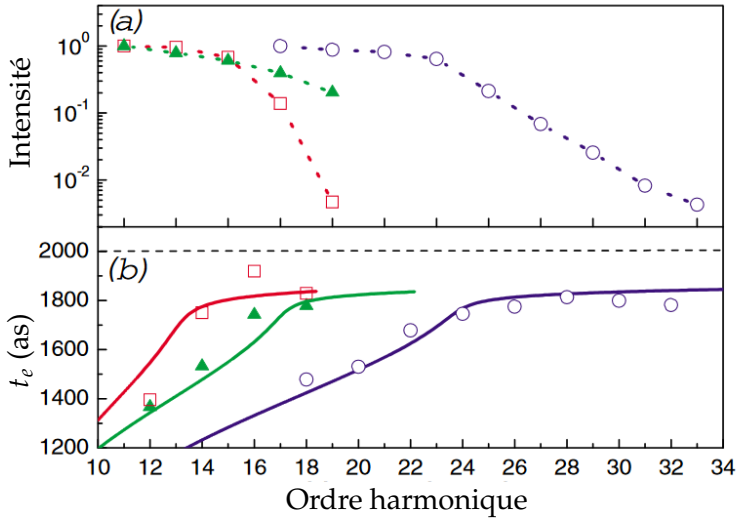

FIGURE 1.6: (a) Intensité et (b) instant d'émission t_e d'harmoniques générées dans le xénon à 3×10^{13} W/cm^2 (rouge) et 6×10^{13} W/cm^2 (vert), et dans l'argon à 9×10^{13} W/cm^2 (bleu). Les symboles sont des valeurs mesurées par RABBIT. Les traits continus correspondent aux instants de recollision pour la trajectoire courte calculée avec le modèle de Lewenstein. Extrait de [Mairesse et al., 2004].

travers un filtre métallique de délai de groupe opposé. Cette méthode peut être utilisée pour comprimer les impulsions attosecondes [López-Martens et al., 2005][Gustafsson et al., 2007], et a permis de produire les impulsions les plus brèves à l'heure actuelle, de seulement 43 as [Gaumnitz et al., 2017]. Une autre possibilité pour compenser ce délai de groupe intrinsèque à la GHOE est d'utiliser une réflexion sur un miroir à phase contrôlée [Morlens et al., 2005][Bourassin-Bouchet et al., 2011].

Dépendance en intensité Comme le montrent les résultats expérimentaux de [Mairesse et al., 2004] reproduits figure 1.6, la pente de $t_e(\omega_q)$ diminue lorsque l'intensité de génération augmente (pour les trajectoires courtes). Ceci peut s'interpréter simplement grâce à la loi de la coupure : l'énergie de coupure est proportionnelle à $Up \propto I$. Ainsi lorsque l'intensité augmente, l'énergie de coupure augmente et la pente de $t_r(\omega_q)$ diminue en valeur absolue pour les deux familles de trajectoires : $t_e(\omega_q) \propto 1/I$. La productions d'impulsions attosecondes de plus courte durée est donc favorisée à haute intensité.

1.2.2 Structure femtoseconde : la dérive de fréquence harmonique

Pour une harmonique donnée, la phase spectrale pour la trajectoire j est donnée par la phase du dipôle (équation 1.14) :

$$\phi_q^j = \omega_q t_r^j - \int_{t_i^j}^{t_r^j} Ip + \frac{(\vec{p}^j + \vec{A}(t))^2}{2} \mathrm{d}t \tag{1.20}$$

Le second terme est l'intégrale d'action, qui représente la phase accumulée par le POE le long de la trajectoire considérée. Elle dépend de l'intensité laser *via* le potentiel vecteur $\vec{A}(t)$.

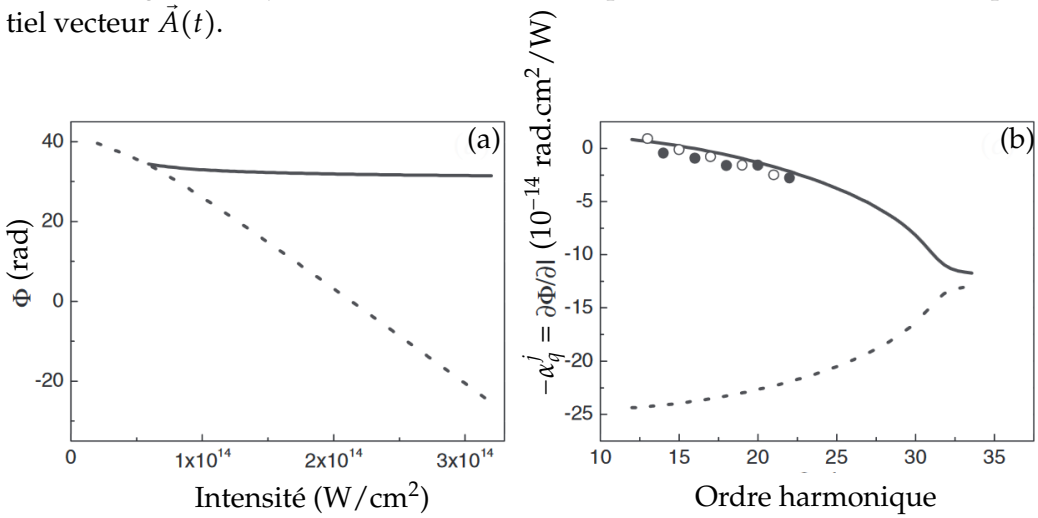

FIGURE 1.7: Calcul avec le modèle SFA. (a)Variations de la phase ϕ_q^j avec l'intensité laser pour l'harmonique 19 à 800 nm dans l'argon. (b) Variations de la dérivée $\partial\phi_q^j/\partial I = -\alpha_q^j$ avec l'ordre harmonique pour $I = 1.5 \times 10^{14}$ W/cm^2. La trajectoire courte est en trait continu et la trajectoire longue en pointillés. Extrait de [Varjú et al., 2005].

La figure 1.7(a) montre le calcul de la dépendance en intensité de la phase de l'harmonique 19 effectué avec le modèle SFA pour les deux trajectoires. À basse intensité, l'harmonique 19 se trouve dans la coupure et les deux trajectoires sont confondues. Pour les deux trajectoires, ϕ_q^j est approximativement linéaire avec l'intensité avec un coefficient de proportionnalité dépendant de la trajectoire considérée,

$$\phi_q^j = -\alpha_q^j \times I \tag{1.21}$$

avec $\alpha_q^{\text{courte}} \ll \alpha_q^{\text{longue}}$.

Lors de la GHOE avec une impulsion laser femtoseconde, l'intensité laser varie à l'échelle de l'enveloppe $I(t)$, ce qui implique une modification de la phase du dipole. L'émission femtoseconde harmonique n'est donc pas limitée par transformée de Fourier mais présente une dérive de fréquence proportionnelle à α_q [Salières et al., 1995]. Cette dérive de fréquence harmonique est intrinsèquement liée à la variation de l'intensité laser à l'échelle de l'enveloppe femtoseconde. D'un demi-cycle à l'autre, les trajectoires électroniques conduisant à l'émission d'une énergie de photon donnée sont modifiées. Au sein du train d'impulsions attosecondes, on observe une modification de l'espacement des impulsions dans le train [Varjú et al., 2005]. En pratique, les dérives de fréquence atto et harmonique sont toutes deux présentes, comme illustré sur la figure 1.8.

Trajectoires courtes et longues α_q^j étant très différent pour les trajectoires courte et longue, la dérive de fréquence est très différente pour les deux trajectoires. Pour une harmonique donnée, la contribution de la trajectoire longue présentera un élargissement spectral beaucoup plus important que celle de la trajectoire courte, ce

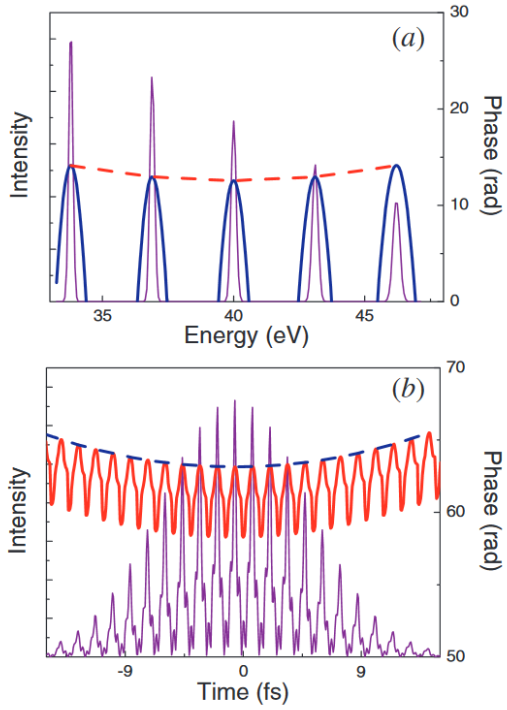

FIGURE 1.8: Illustration de la présence simultanée des dérives de fréquence atto (rouge) et harmonique (bleu) dans le domaine spectral (a) et temporel (b). Extrait de [Varjú et al., 2005].

qui permet de différencier ces deux contributions avec un spectromètre [Zaïr et al., 2008]. Par ailleurs, pour un faisceau gaussien, l'intensité présente également une modulation radiale $I(r)$. La dépendance en intensité de la phase du dipôle introduit ici une courbure de phase, différente pour les trajectoires courte et longue. Pour les harmoniques les plus basses, les trajectoires courtes possèdent une divergence bien plus faible que les longues [Bellini et al., 1998]. Quand l'ordre harmonique augmente, la divergence des trajectoires courtes (resp. longues) augmente (resp. diminue) jusqu'à se confondre à la coupure. Ces deux effets sont bien visibles sur les spectres expérimentaux (voir par exemple la figure 2.1).

1.3 Réponse macroscopique

1.3.1 Position du problème

Jusqu'à présent nous avons considéré les propriétés de l'émission harmonique d'un unique émetteur. Dans le cas de l'émission d'un milieu macroscopique, les propriétés spatio-temporelles des harmoniques dépendent également des variations d'amplitude et de phase dans les trois dimensions transverses (x,y) et longitudinale z du milieu non-linéaire de génération. Comme l'illustre la figure 1.9, si les différentes contributions ne sont pas en phase, alors des interférences destructives empêche-

ront une émission efficace de rayonnement XUV.

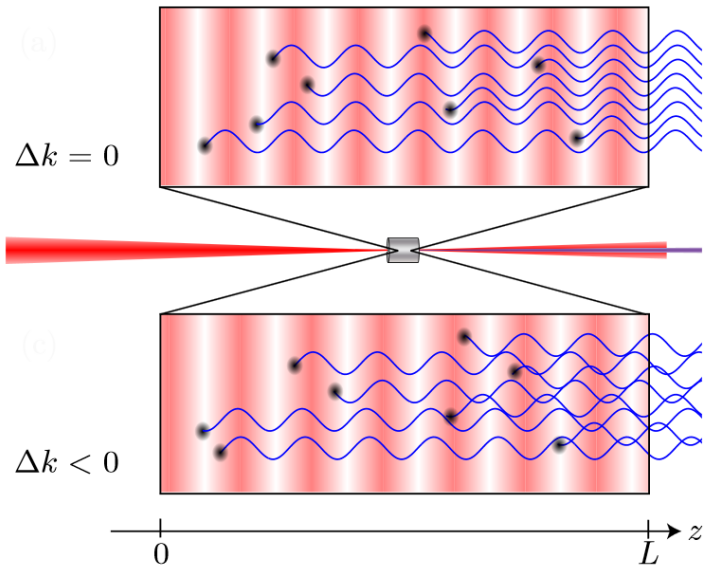

FIGURE 1.9: Illustration de l'émission harmonique avec et sans accord de phase, pour l'exemple de la seconde harmonique. Les parties rosées correspondent aux oscillations de la polarisation non linéaire. Extrait de [Heyl, 2014].

Considérons simplement l'équation de propagation des champs harmoniques $\mathcal{E}(\vec{r},t) = \sum_q A_q e^{i(\vec{k}_q\vec{r}-q\omega t)}$ dans le milieu de polarisation non linéaire P_q^{NL}. Dans les approximations paraxiale et de l'enveloppe lentement variable, on a :

$$\Delta_\perp A_q + 2ik_q \frac{\partial A_q}{\partial z} = -\frac{q^2\omega^2}{\epsilon_0 c^2} P_q^{\mathrm{NL}} e^{i(q\vec{k}_1-\vec{k}_q)z} \tag{1.22}$$

La quantité

$$\Delta\vec{k}(q) = q\vec{k}_1 - \vec{k}_q \tag{1.23}$$

est le désaccord de phase[3]. L'influence du désaccord de phase sur la GHOE peut être illustrée simplement par un modèle unidimensionnel. Pour $A_q(z)$, le signal harmonique S_q est la somme cohérente sur tous les atomes du milieu de longueur L :

$$S_q \propto \left| \int_0^L x_q e^{i(\Delta k + i\eta_q)(L-z)} \rho \mathrm{d}z \right|^2 \tag{1.24}$$

où x_q est l'amplitude du dipôle correspondant à l'harmonique q, ρ la densité et η_q le coefficient d'absorption du milieu à l'énergie de l'harmonique q. Si x_q, Δk, ρ et η_q ne dépendent pas de z, alors S_q devient [Constant et al., 1999][Heyl, 2014] :

$$S_q \propto |d_q|^2 e^{-\eta_q L} \frac{\cosh(\eta_q L) - \cos(\Delta k L)}{\Delta k^2 + \eta_q^2} \tag{1.25}$$

Finalement, pour $\eta_q \to 0$, on a

$$S_q \propto |d_q|^2 L^2 \left(\frac{\sin(\Delta k L/2\pi)}{\Delta k L/2\pi} \right)^2 \tag{1.26}$$

3. La convention opposée est parfois rencontrée dans la littérature

Pour $\Delta k = 0$ (accord de phase parfait), le signal harmonique augmente avec L^2. En revanche si $\Delta k \neq 0$, à longueur de milieu constante l'intensité harmonique est très sensible à Δk à cause de la variation en sinus cardinal au carré. L'optimisation de la GHOE nécessite donc la réalisation de l'accord de phase, $\Delta\vec{k} = \vec{0}$.

A la lumière de la discussion ci-dessus, les grandeurs caractéristiques pertinentes pour déterminer l'efficacité de génération sont :

- la longueur du milieu L.
- la longueur de cohérence $L_c = 1/\Delta k$.
- la longueur d'absorption $L_{abs} = 1/\eta_q = 1/(\sigma\rho)$, où σ est la section efficace d'absorption.
- la longueur d'amplification L_{amp} sur laquelle le dipôle x_q a une amplitude significative.

La valeur relative de ces différentes longueurs (et, le cas échéant, la dimension tridimensionnelle du problème) déterminera l'émission macroscopique.

1.3.2 Accord de phase pour la GHOE dans les gaz

Dans les gaz, le désaccord de phase est la somme de quatre contributions [Balcou et al., 1997][Hergott, 2001] :

$$\Delta\vec{k} = \Delta\vec{k}_a + \Delta\vec{k}_{el} + \Delta\vec{k}_{foc} + \Delta\vec{k}_{dip}^{traj} \tag{1.27}$$

Par commodité nous considérons dans la suite la seule composante de $\Delta\vec{k}$ selon la direction de propagation z du champ.

- Δk_a est le désaccord de phase dû à la dispersion atomique, et s'exprime en fonction des indices de réfraction du milieu à la fréquence fondamentale n_1 et harmonique n_q :

  $$\Delta k_a = q\frac{\omega}{c}(n_1 - n_q) \tag{1.28}$$

  Généralement, $n_q < 1 < n_1$ [Henke et al., 1993][CXRO, 2017], d'où

  $$\Delta k_a > 0 \tag{1.29}$$

  Ce terme dépend de la densité d'atomes de gaz neutres dans le milieu, donc de la **pression** de génération.

- $\Delta\vec{k}_{el}$ est le désaccord de phase dû à la dispersion par les électrons libres du milieu (produits par l'ionisation), de densité N_e. Son expression est analogue

au terme précédent en remplaçant les indices de réfraction par les indices de réfraction du plasma :

$$\Delta k_{el} = q\frac{\omega}{c}(n_1^e - n_q^e) \tag{1.30}$$

avec

$$n_q^e = \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_q^2}} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{2\omega_q^2} \tag{1.31}$$

où ω_p est la fréquence plasma, $\omega_p^2 = \frac{e^2}{m\epsilon_0}N_e$. En remplaçant dans l'expression 1.30, on obtient finalement

$$\Delta k_{el} \approx \frac{q\omega\omega_p^2}{2c}\left(\frac{1}{\omega_q^2} - \frac{1}{\omega^2}\right) < 0 \tag{1.32}$$

Ce terme dépend de la densité d'électrons libres dans le milieu, donc de la **densité** du gaz de génération et de l'**intensité**.

- Δk_{foc} est le désaccord de phase dû à la phase de Gouy. La focalisation du faisceau laser utilisé pour la GHOE induit une phase longitudinale, qui s'écrit pour un faisceau gaussien $-\arctan(z/z_R)$ où z_R est la longueur de Rayleigh.

$$\Delta k_{foc} \approx -\frac{q}{z_R} < 0 \tag{1.33}$$

- Δk_{dip}^{traj} est le désaccord de phase dû à la phase du dipôle ϕ_q^j (équation 1.20). Il provient de la réponse de l'atome unique exposée précédemment et dépend de la trajectoire considérée.

$$\Delta k_{dip}^{traj} = -\alpha^j \frac{\partial I}{\partial z} \tag{1.34}$$

Cette contribution change de signe de part et d'autre du point focal du faisceau de génération.

$$\Delta k_{dip}^{traj} \propto \text{sign}(z) > 0 \text{ Après le point focal} \tag{1.35}$$

$$< 0 \text{ Avant le point focal} \tag{1.36}$$

Ce terme dépend de la **position relative du milieu de génération et du point focal**, et est différent pour les deux familles de **trajectoires**.

D'après ce qui précède, les paramètres expérimentaux pour optimiser l'accord de phase dans la GHOE sont la pression du gaz, l'intensité du laser et les conditions de focalisation [Kazamias et al., 2011]. L'accord de phase est également un bon moyen pour isoler la contribution d'un type de trajectoires (en général les courtes) : lorsque le jet de gaz est placé après le foyer les trajectoires courtes sont favorisées, tandis que les trajectoires longues sont favorisées lorsque le jet est placé avant le foyer [Salières et al., 1995][Antoine et al., 1996][Balcou et al., 1997].

1.4 Génération d'harmoniques d'ordre élevé dans l'infrarouge moyen

Une grande partie des expériences présentées dans cette thèse étant effectuée avec un laser de génération dans l'infrarouge moyen ($\lambda = 1.3 - 2\,\mu$m ici), nous discutons ici les variations avec la longueur d'onde des différentes grandeurs définies précédemment.

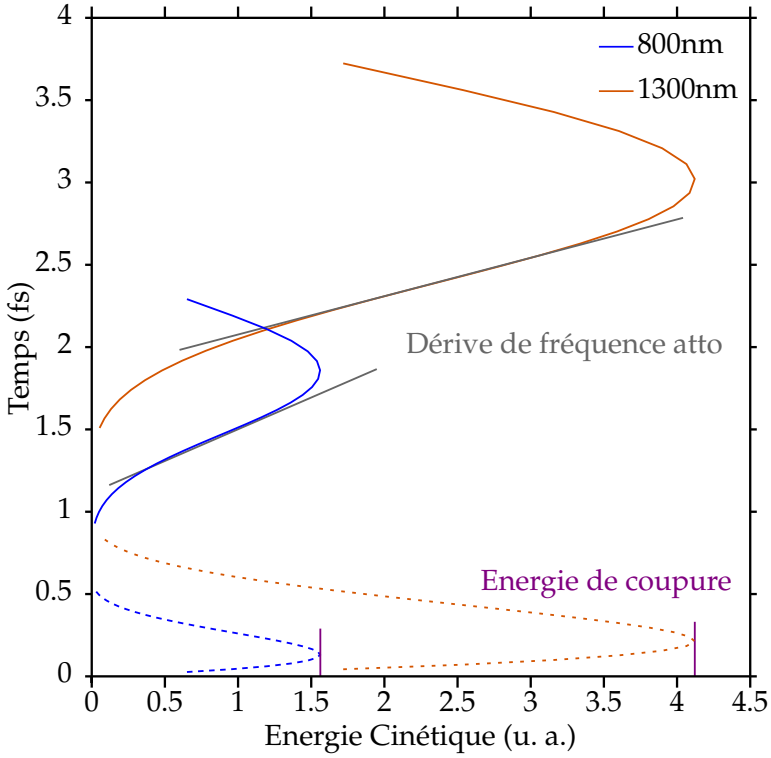

FIGURE 1.10: Calcul classique des instants d'ionisation (pointillés) et de recollision (trait continu) en fonction de l'énergie cinétique de l'électron pour un champ électrique à 800 nm (bleu) et 1300 nm (orange) de même intensité ($I = 2.2 \times 10^{14}$ W/cm^2).

Energie de coupure D'après la loi de coupure (équation 1.9) et l'expression de l'énergie pondéromotrice (équation 1.5),

$$(\hbar\omega)^{\max} \propto \lambda^2 \tag{1.37}$$

Pour un même milieu de génération et à intensité égale, la GHOE à partir d'un laser dans l'IR moyen permet d'atteindre des énergies de photon plus élevées qu'à 800 nm [Chen et al., 2010][Popmintchev et al., 2012]. Cette observation est illustrée par le calcul semi-classique de la figure 1.10. La GHOE dans l'IR moyen permet également d'atteindre des énergies de photons comparables au cas à 800 nm avec une intensité plus faible, donc en réduisant l'ionisation du milieu.

Dérive de fréquence atto Nous avons vu précédemment que la dérive de fréquence atto est donnée par la variation de l'instant de recombinaison avec l'énergie

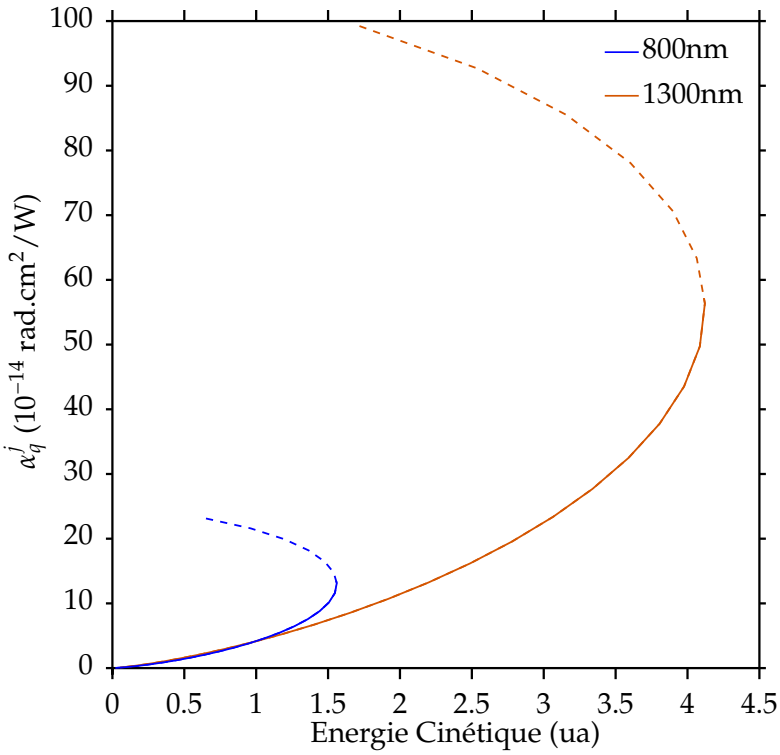

FIGURE 1.11: Calcul classique de la dérive de fréquence harmonique α_q^{class} en fonction de l'énergie cinétique de l'électron pour un champ électrique à 800 nm en bleu et 1300 nm en orange d'intensité égale ($I = 2.2 \times 10^{14}$ W/cm^2). Les trajectoires courtes sont indiquées en trait continu et les longues en pointillés.

de photon. Comme le montre la figure 1.10, la pente de $t_e(\omega_q)$ est plus faible à grande longueur d'onde. Plus quantitativement : l'instant de recombinaison t_r augmente linéairement avec la période du laser $T = \lambda/c$. L'énergie de coupure varie elle quadratiquement avec λ. On a alors

$$t_e(\omega_q) \propto \frac{t_r}{(\hbar\omega)^{\max}} \propto \frac{1}{\lambda} \tag{1.38}$$

Dérive de fréquence harmonique La phase harmonique est donnée par l'expression 1.20. L'intégrale d'action peut être interprétée de manière classique comme l'intégrale de l'énergie cinétique de l'électron (au signe près) [Mairesse, 2005]

$$S' = -\int_{t_i}^{t_r} \frac{(\vec{p}+\vec{A})^2}{2} \mathrm{d}t = \int_{t_i}^{t_r} \frac{\vec{v}^2}{2} \mathrm{d}t = \int_{t_i}^{t_r} Ec \, \mathrm{d}t \tag{1.39}$$

Nous considérons que les variations avec l'intensité des deux autres termes de la phase, $\omega_q t_r$ et $\int_{t_i}^{t_r} Ip\mathrm{d}t$ sont négligeables devant celles de S'. Ainsi,

$$\frac{\partial \phi_q}{\partial I} \approx \frac{\partial S'}{\partial I} \tag{1.40}$$

La linéarité de la phase ϕ_q en fonction de l'intensité illustrée par la figure 1.7(a) permet de faire l'approximation

$$\frac{\partial \phi_q}{\partial I} \approx \frac{S'}{I} \tag{1.41}$$

La quantité S'/I peut être calculée classiquement en calculant l'intégrale S' pour chaque trajectoire électronique. On en déduit $\alpha_q^{\text{class}} = -S'/I$. Les résultats de ce calcul pour deux champs laser d'intensité égale à 800 nm et 1300 nm sont présentés figure 1.11. Les valeurs obtenues à 800 nm sont en bon accord avec les valeurs de α_q^j calculées de manière quantique [Gaarde et Schafer, 2002]. La dérive de fréquence harmonique est donc plus importante dans l'IR moyen qu'à 800 nm. Plus quantitativement, pour les trajectoires longues la durée de l'excursion de l'électron est de l'ordre de la période $T \propto \lambda$, et l'énergie est de l'ordre de Up, d'où

$$S' \propto Up \times T \tag{1.42}$$

et

$$\alpha_q \propto \lambda^3 \tag{1.43}$$

Cette relation se retrouve dans le calcul de la figure 1.11 au voisinage de la coupure et pour les trajectoires longues.

CHAPITRE 2

ASPECTS EXPÉRIMENTAUX DE LA GÉNÉRATION D'HARMONIQUES D'ORDRE ÉLEVÉ

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

Les expériences de cette thèse ont été effectuées avec trois systèmes laser différents, au CEA-Saclay, à l'Université de Lund (Suède) et à l'Université de l'état de l'Ohio (États Unis). Ces trois lasers ont en commun d'être basés sur un milieu à gain composé de saphir dopé au titane et sur la technologie d'amplification à dérive de fréquence (*Chirped Pulse Amplification, CPA*). À partir d'un oscillateur femtoseconde oscillant autour de 800 nm, le faisceau est étalé temporellement puis est amplifié avant d'être recomprimé dans un compresseur à réseaux [Strickland et Mourou, 1985]. Les caractéristiques des trois systèmes laser sont résumées dans le tableau 2.1. Le laser PLFA (Plateforme Laser Femtoseconde Accordable) et la ligne de GHOE utilisés au CEA-Saclay sont décrits en détail par Weber *et al.* [Weber et al., 2015]. La longueur d'onde centrale peut être modifiée en utilisant différents dispositifs présentés au paragraphe 2.2.

Laser	Cadence	Puissance	Durée d'impulsion
Saclay	1 kHz	13 W	50 fs
Lund	1 kHz	5 W	20 fs
Ohio State	1 kHz	13 W	40 fs

TABLEAU 2.1: Principales caractéristiques des différents systèmes laser utilisés dans les expériences de cette thèse. La durée indiquée correspond à la largeur à mi-hauteur de l'impulsion.

Les conditions expérimentales précises sont détaillées avec chacune des expériences décrites par la suite. Nous présentons ici brièvement les principes d'une expérience de GHOE dans un gaz. Un schéma expérimental typique est visible sur la figure 2.7.

Le faisceau laser est d'abord mis en forme : son diamètre est contôlé à l'aide d'un iris et son énergie peut être ajustée grâce à un atténuateur composé d'une lame demi-onde et de deux polariseurs. Si nécessaire, son état de polarisation est modifié (voir partie V). Le faisceau est ensuite focalisé grâce à une lentille (si la largeur spectrale est étroite) ou un miroir sphérique (si la largeur spectrale est large, voir tableau 2.1) dans le gaz. Les ordres de grandeurs typiquement utilisés sont : diamètre de focalisation $\approx 10 - 15$ mm ; énergie par impulsion $\approx 0.5 - 1$ mJ ; distance focale $\approx 0.5 - 1$ m. Le gaz est délivré par un jet continu ou bien une cellule de gaz.

Le jet, dont le diamètre de l'orifice est de 200 μm, permet de créer une extension supersonique du gaz qui garantit une courte longueur d'interaction avec le laser dans la dimension longitudinale. On limite ainsi l'importance des effets d'accord de phase discutés au paragraphe 1.3. La cellule permet quant à elle d'augmenter la pression de gaz au niveau de l'interaction avec le laser tout en limitant la pression résiduelle dans la chambre à vide, ainsi que d'augmenter la longueur d'interaction L. Le choix du gaz dépend de l'expérience réalisée : on peut par exemple utiliser un gaz moléculaire dont on étudie la réponse non-linéaire, c'est le principe de la spectroscopie harmonique [Camper, 2014]. Pour l'utilisation du rayonnement XUV en spectroscopie de photo-ionisation, on choisit un système simple, facile à se procurer et générant efficacement les harmoniques ; généralement un gaz rare. Le gaz choisi dépend également de l'énergie de photon que l'on souhaite atteindre (équation 1.9) et de l'efficacité de génération : les gaz rares légers peuvent générer des harmoniques plus élevées mais avec une efficacité typique dans le plateau bien inférieure aux gaz plus lourds, qui sont plus polarisables.

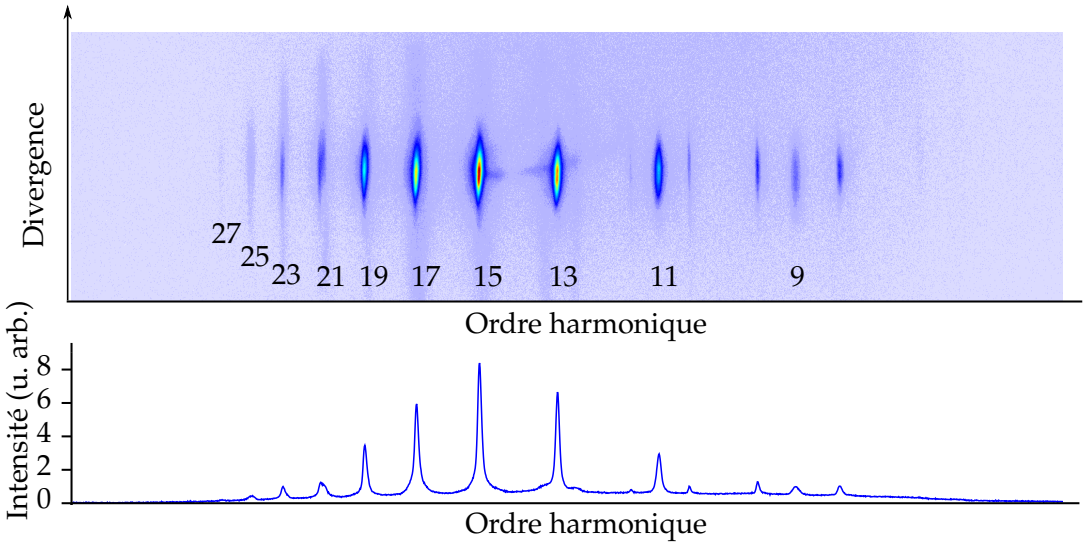

FIGURE 2.1: Spectre d'harmoniques générées dans l'argon à 800 nm mesuré par le spectromètre XUV à Saclay. Image mesurée sur la caméra CCD (haut) et somme du signal dans la direction spatiale (bas). Un signal de fond, mesuré dans les mêmes conditions expérimentales mais sans jet de gaz, est soustrait. Les pics de part et d'autre des harmoniques 9 et 11 sont les harmoniques plus élevées diffractées par le second ordre du réseau de diffraction. Les trajectoires longues contribuent au faible signal de grande divergence visible sur les harmoniques 17 à 23. Le faisceau harmonique se propage à travers un filtre d'aluminium de 200 nm qui absorbe significativement les harmoniques 9 et 11. Le spectre ne présente donc pas l'allure typique "plateau-coupure" présenté au chapitre 1.

Après génération, le rayonnement XUV peut être dispersé par un spectromètre à réseau (réseau focalisant à pas variable Hitachi 0266 en incidence rasante) et imagé avec des galettes de micro-canaux couplées à un écran de phosphore. Le signal de

phosphorescence est mesuré par une caméra CCD située à l'extérieur de l'enceinte à vide. L'imagerie du spectre XUV permet l'optimisation des paramètres expérimentaux pour atteindre l'énergie désirée, un flux de photons important et une bonne sélection des trajectoires courtes. La figure 2.1 montre un spectre harmonique typique généré dans l'argon mesuré avec ce dispositif. Un spectromètre XUV est disponible sur les lignes harmoniques de Saclay et de Lund. La caractérisation des harmoniques peut également être effectuée en focalisant le rayonnement XUV au point source d'un spectromètre de photoélectrons. Cette méthode est l'objet du paragraphe 2.3.

2.2 Accordabilité du laser

Dans les expériences présentées dans cette thèse, deux méthodes ont été utilisées pour accorder la longueur d'onde du laser tout en conservant une durée d'impulsion femtoseconde et une énergie par impulsion élevée :

- à Saclay et en Ohio, un amplificateur paramétrique optique permet de convertir la longueur d'onde de 800 nm du système laser vers l'infrarouge moyen. L'accordabilité est totale entre 1.2 et 2.6 μm et l'impulsion est légèrement allongée par rapport au laser fondamental. À partir d'une énergie de $\approx$ 8 mJ à 800 nm, on produit $\approx 1-1.5$ mJ à la longueur d'onde désirée.
- à Lund, une modulation acousto-optique met en forme le spectre du laser fondamental et permet de modifier la longueur d'onde centrale entre 780 et 810 nm. Pour permettre cette accordabilité, la largeur de bande spectrale est réduite, ce qui augmente la durée de l'impulsion.

Ces deux méthodes sont brièvement décrites dans la suite de ce paragraphe.

2.2.1 Amplificateur paramétrique optique

Principe L'amplification paramétrique optique (figure 2.2) est un cas particulier de mélange à trois ondes dans un milieu à susceptibilité non linéaire d'ordre deux ($\chi^{(2)}$). Dans les conditions d'accord de phase pour le mélange à trois ondes, lorsque la pompe (ω_3) intense et le signal (ω_2) sont injectés dans le cristal, on montre que les amplitudes du signal et du complémentaire (*idler* en anglais, $\omega_1 = \omega_3 - \omega_2$) augmentent exponentiellement avec la distance de propagation dans le milieu z [Boyd, 2008] (jusqu'à atteindre une saturation lorsque la pompe est significativement déplétée) :

$$A_1(z) \propto A_2^*(0)\sinh(gz) \backsim e^{gz} \ (z \text{ grand}) \tag{2.1}$$

$$A_2(z) \propto A_2(0)\cosh(gz) \backsim e^{gz} \ (z \text{ grand}) \tag{2.2}$$

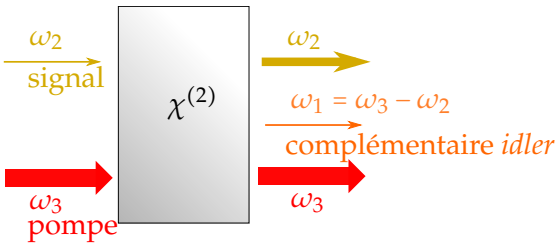

FIGURE 2.2: Principe de l'amplification paramétrique optique dans un milieu de susceptibilité non linéaire d'ordre deux.

où g est une constante positive dépendant des fréquences des trois ondes, des indices du milieu à ces trois fréquences, de la susceptibilité du milieu et de l'amplitude de la pompe (considérée comme constante). Ainsi, on constate à la fois la production de la nouvelle fréquence ω_1 et l'amplification du signal à la fréquence ω_2.

Dispositif optique de conversion de fréquence À Saclay et en Ohio, l'amplification paramétrique optique est réalisée grâce à un dispositif commercialisé par *Light Conversion* : HE-TOPAS (*High Energy Tunable Optical Parametric Amplifier System*). Le schéma de l'intérieur du HE-TOPAS est représenté sur la figure 2.3. Nous décrivons ici brièvement les différentes étapes d'amplification.

Le faisceau de pompe (H1), préalablement mis en forme pour avoir le diamètre, la polarisation et l'énergie requis ($\approx$ 8 mJ), est séparé en deux par une lame séparatrice. 90 à 98% de l'intensité est réfléchie (H2) et sera utilisée pour la dernière étape d'amplification à haute puissance du signal. 2 à 10 % est transmise (H3). Une partie de (H3) est transmise par deux autres lames séparatrices pour former le faisceau (3). Le reste de (H3) forme les faisceaux (2) et (4). (3) est focalisé dans une lame de saphir pour produire un continuum de lumière blanche par filamentation (5). Le continuum (5) est superposé à la fraction de pompe (4) en géométrie non-colinéaire dans un cristal non linéaire pour pré-amplifier la longueur d'onde choisie. Cette longueur d'onde est le **signal** à la fréquence ω_2 que l'on souhaite amplifier au cours du processus (λ_2 = 1.2 – 1.6 μm). L'énergie de signal à l'issue de cette étape est de l'ordre de 1 à 3 μJ. Le signal (6) est superposé à l'autre fraction de pompe (2) dans un deuxième cristal non linéaire. Un premier étage d'amplification paramétrique optique se produit dans ce cristal, et l'**idler** à la fréquence ω_1 est créé (λ_1 = 1.6 – 2.6 μm). Après cette étape l'énergie du signal est de l'ordre de 10 à 50 μJ. Le signal de pompe restant est séparé par un miroir dichroïque et est bloqué en bas à gauche du schéma. Le signal et l'idler sont collimatés pour former le faisceau (H4). (H4) et la pompe de haute puissance (H2) sont focalisés dans un dernier cristal non linéaire de grande taille et un second étage d'amplification paramétrique optique a lieu. La pompe (plusieurs mJ restants) est séparée du signal et de l'idler par un miroir dichroïque et est bloquée. Le signal et l'idler sont colinéaires et de polarisation différentes : le signal est polarisé verticalement et l'idler horizontalement. Ils sont ensuite séparés par un miroir dichroïque (non représenté). L'énergie totale signal + idler à l'issue du processus complet est de l'ordre de 2 à 2.5 mJ. La durée de l'impulsion est 1 à

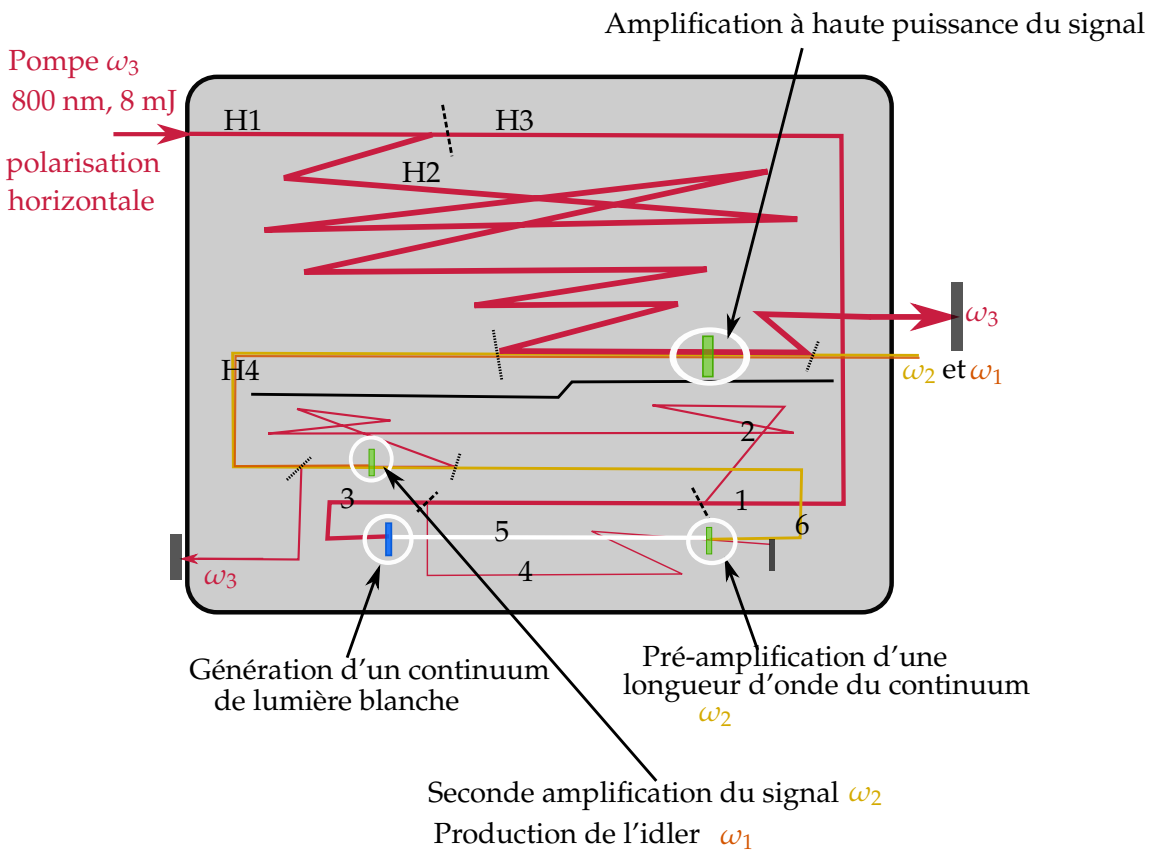

FIGURE 2.3: Schéma de l'intérieur du HE-TOPAS. Les différents étages sont décrits dans le texte. Les milieux non linéaires sont entourés en blanc. Il s'agit de saphir pour la génération de continuum de lumière blanche (bleu) et de β-borate de baryum (BBO) pour les étapes d'amplification (vert). Par souci de clarté tous les miroirs ne sont pas représentés. Seuls sont indiqués les lames séparatrices (tirets) et les miroirs dichroïques (pointillés). Adapté du manuel utilisateur du HE-TOPAS.

1.5 fois supérieure à la durée du fondamental pour le signal et < 2 fois supérieure pour l'idler. La longueur d'onde du signal est choisie en changeant le délai entre la pompe (4) et le supercontinuum (5). Tous les délais entre les impulsions, ainsi que les angles des cristaux (nécessaires à un bon accord de phase dans les processus non linéaires mis en jeu) sont contrôlés par un ordinateur.

2.2.2 Filtre dispersif acousto-optique programmable

À Lund, le laser titane saphir est accordable grâce à la présence de filtres dispersifs acousto-optiques programmables en sortie d'oscillateur et à l'intérieur de la cavité de l'amplificateur régénératif. Il s'agit de dispostifs commerciaux développés par *Fastlite* et *Amplitude Technologies*, vendus sous le nom de Dazzler [1] et Mazzler respectivement. Le principe de fonctionnement détaillé de ces dispositifs est ex-

1. Dazzler est le nom d'un personnage de l'univers des comics X-men dont le pouvoir est de transformer le son en lumière.

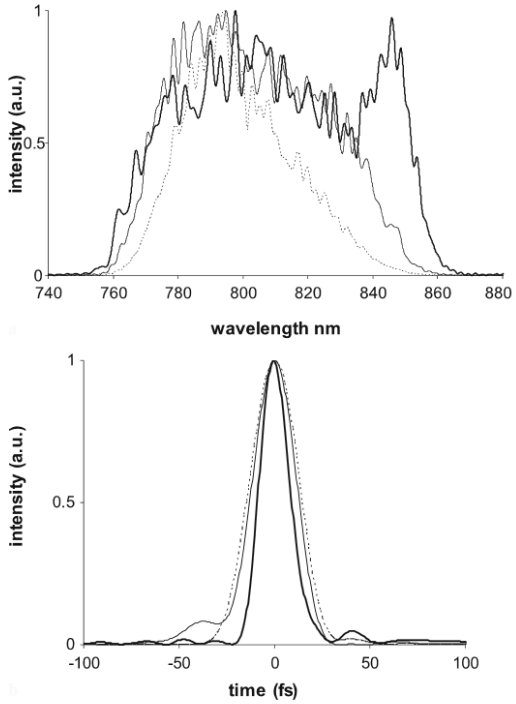

FIGURE 2.4: Spectre (haut) et intensité temporelle (bas) d'impulsions femtosecondes pour différentes modulations en amplitude et en phase induites par le Mazzler et le Dazzler. Extrait de [Oksenhendler et al., 2006].

posé par [Tournois, 1997][Verluise et al., 2000] (Dazzler) et [Oksenhendler et al., 2006] (Mazzler). Très brièvement, ces dispositifs utilisent le couplage entre une onde acoustique et l'impulsion laser dans un cristal biréfringeant (TeO_2) pour transférer les propriétés de phase et d'amplitude acoustiques à l'onde lumineuse. Dans le cristal, la propagation dépend de la fréquence de l'onde. Il est ainsi possible de façonner le spectre et la phase spectrale (ou bien le profil temporel) de l'impulsion laser. Pour permettre l'accordabilité, il faut réduire la largeur de bande spectrale disponible. Les impulsions sont donc plus longues, comme nous le verrons au chapitre 8. Plusieurs exemples de spectres et les impulsions correspondantes sont donnés sur la figure 2.4. En pratique ces dispositifs sont entièrement programmés par ordinateur et il est très facile pour l'expérimentateur de choisir, par exemple, la longueur d'onde centrale désirée.

2.3 Caractérisation des harmoniques d'ordre élevé

Au paragraphe 2.1, nous avons indiqué que les harmoniques peuvent être caractérisées en amplitude grâce à un spectromètre de photons. L'amplitude mais également la phase du rayonnement XUV peuvent être mesurées en photoionisant un gaz dans un spectromètre de photoélectrons. Nous présentons ici le principe de fonctionnement d'un spectromètre de photoélectrons à bouteille magnétique ainsi

que la technique de mesure de la phase spectrale des harmoniques RABBIT. Ces deux éléments sont au cœur du travail présenté dans ce manuscrit.

2.3.1 Spectromètre à temps de vol d'électrons à bouteille magnétique

Le principe du spectromètre de photoélectrons à bouteille magnétique a été développé par [Kruit et Read, 1983]. Il permet de collecter le signal de photoélectrons avec une grande efficacité et une bonne résolution en énergie. Pour simplifier la discussion nous considérons que le spectre XUV est composé d'une seule énergie. Le rayonnement est focalisé dans un jet de gaz. Si l'énergie des photons est supérieure au potentiel d'ionisation du système, alors un électron est émis. La conservation de l'énergie implique

$$Ec = \hbar\omega - Ip \tag{2.3}$$

En supposant que les électrons parcourent la distance L entre la zone d'interaction et le détecteur à vitesse constante, la mesure de la durée t entre l'ionisation du système et la détection de l'électron (appelée **temps de vol**) permet de déterminer leur énergie.

$$Ec = \frac{1}{2}m\frac{L^2}{t^2} \tag{2.4}$$

Ce principe est à la base de la spectroscopie à temps de vol d'électrons. La résolution en énergie relative est en général constante (sauf à faible énergie)

$$\frac{\Delta Ec}{Ec} \approx \text{cste} \tag{2.5}$$

La zone de meilleure résolution spectrale absolue ΔE correspond aux électrons de faible énergie cinétique, donc de temps de vol long.

La figure 2.5 représente le schéma du spectromètre de photoélectrons à bouteille magnétique de Saclay, mise à notre disposition par D. Cubaynes et M. Meyer. Pour une description détaillée du principe de ce type de spectromètre, le lecteur pourra consulter [Roedig, 2012] ou [Alexandridi, 2015]. Brièvement, un aimant permanent situé au voisinage du jet dans la zone d'interaction ainsi qu'un solénoïde entourant le tube de temps de vol guident les trajectoires électroniques et permettent d'augmenter l'efficacité de collection [2]. Pour que ces champs magnétiques soient efficaces, le spectromètre doit être isolé des champs magnétiques extérieurs (en particulier du champ magnétique terrestre) : le tube de temps de vol est donc entouré de mu-métal, un isolant magnétique. Les électrons sont détectés par des galettes de micro-canaux reliées à un convertisseur analogique-numérique synchronisé sur

2. L'aimant permanent courbe les trajectoires des électrons émis dans la direction opposée au tube à temps de vol pour les ramener vers le détecteur, ce qui permet la détection des électrons émis dans 4π sr. Cependant des électrons de même énergie émis dans des directions différentes parcourent une distance différente donc n'arrivent pas en même temps sur le détecteur, ce qui élargit les pics et diminue la résolution spectrale. La résolution spectrale est améliorée si l'aimant est éloigné, mais dans ce cas les électrons émis dans la "mauvaise" direction ne sont pas collectés et l'intensité du signal diminue.

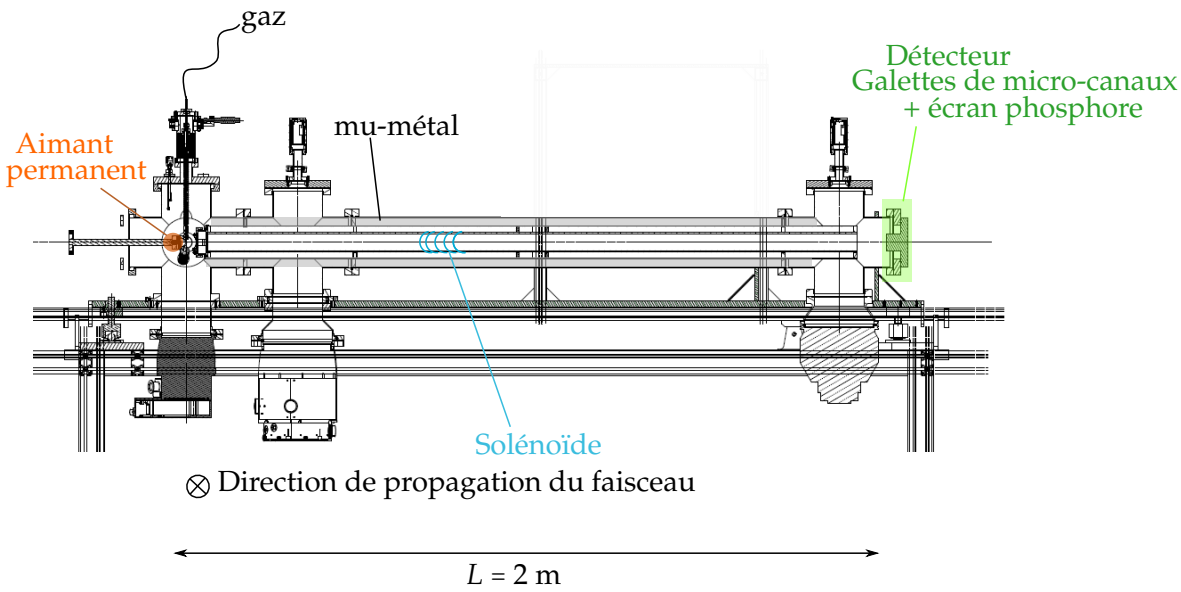

FIGURE 2.5: Schéma de la bouteille magnétique de Saclay et d'une partie de son bâti dessiné par Michel Bougeard au LIDYL. Le gaz est injecté par le dessus du spectromètre par une aiguille de 500 μm de diamètre. L'aiguille est entourée d'une résistance chauffante et d'un thermocouple destinés à l'utilisation de liquides. Le rayonnement est focalisé à l'extrémité de l'aiguille, où la densité de gaz est la plus importante. Un aimant permanent conique produit un champ magnétique permanent de 1 T dans la zone d'interaction, ce qui permet une détection des électrons émis dans un angle solide de 4π sr. La position de l'aimant dans la direction de vol des électrons peut être variée pour améliorer l'efficacité de détection ou la résolution. Les électrons sont guidés dans le tube de temps de vol par le champ magnétique créé par un solénoïde entourant tout le tube (non représenté en entier par souci de clarté). Le courant à l'intérieur du solénoïde est ajustable pour optimiser la détection. Un champ électrique peut être appliqué au tube afin de ralentir ou accélérer les électrons, et ainsi placer une gamme d'énergie donnée dans la zone de meilleure résolution. Le détecteur est composé de deux galettes de micro-canaux et d'un écran de phosphore couplés à un convertisseur analogique-numérique Agilent DP1400 d'une résolution de 500 ps. L'écran de phosphore n'est pas nécessaire à la détection mais permet l'imagerie du faisceau d'électrons.

l'impulsion laser d'ionisation. L'intensité du signal de photoélectrons mesurée est le produit de l'intensité du rayonnement par la section efficace d'absorption du gaz à l'énergie considérée. Elle permet donc de caractériser l'amplitude des harmoniques si la section efficace est connue, ou bien de déterminer une section efficace si l'intensité harmonique est mesurée avec un photomultiplicateur calibré [Balcou et al., 1995]. Lors de la photo-ionisation d'un gaz cible par un peigne d'harmoniques, on obtient un peigne de pics de photoélectrons reproduisant le spectre harmonique (multiplié par la section efficace de photo-ionisation).

La figure 2.5 représente le schéma de la bouteille magnétique de Saclay, mise à notre disposition par D. Cubaynes et M. Meyer. Pour une description détaillée du prin-

cipe du spectromètre d'électrons à bouteille magnétique, le lecteur pourra consulter [Roedig, 2012] ou [Alexandridi, 2015].

2.3.2 Mesure de la phase spectrale par RABBIT

Principe Si l'on superpose dans la zone d'interaction du spectromètre un faible champ IR (dit "d'habillage") au rayonnement harmonique, de nouvelles transitions de photo-ionisation sont possibles. Il s'agit de transitions à deux photons et deux couleurs : absorption d'un photon harmonique et absorption ou émission stimulée d'un photon IR (figure 2.6). Les énergies des harmoniques étant séparées de deux fois l'énergie du photon IR, il apparaît de nouvelles composantes dans le spectre de photoélectrons situées entre les harmoniques (figure 2.8(b)), appelées pics satellites (ou *sidebands* en anglais). Chaque pic satellite (ordre $q+1$) est formé par l'interférence entre deux chemins quantiques : absorption de l'harmonique q et abosorption d'un photon IR, et absorption de l'harmonique $q+2$ et émission stimulée d'un photon IR. Ainsi la présence du champ IR d'habillage permet de faire "interférer" deux harmoniques voisines.

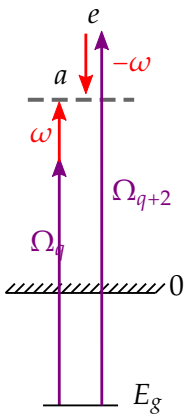

FIGURE 2.6: Principe du RABBIT : interférences entre transitions à deux photons et deux couleurs. L'absorption de l'harmonique q et d'un photon IR (chemin a) conduit à la même énergie que l'absorption de l'harmonique $q+2$ et l'émission stimulée d'un photon IR (chemin e).

[Véniard et al., 1996] ont montré que pour un champ harmonique

$$\mathcal{E}_q(t) = A_q \, \mathrm{e}^{-iq\omega t + i\phi_q} \tag{2.6}$$

l'intensité du pic satellite $q+1$ est modulée en fonction du délai τ entre les impulsions XUV et IR selon :

$$S_{q+1}(\tau) = A + B\cos(2\omega\tau + \phi_{q+2} - \phi_q + \Delta\theta_{at}) \tag{2.7}$$

Le terme $\Delta\theta_{at}$ est discuté dans les lignes qui suivent. Si on le suppose connu, la mesure de la phase des oscillations permet de déterminer la différence de phase

entre deux harmoniques consécutives. La quantité $t_e(q\omega) = [\phi_{q+2} - \phi_q]/2\omega$ est le délai de groupe des harmoniques défini au paragraphe 1.2.1. Cette méthode, baptisée RABBIT (*Reconstruction of Attosecond Beatings by Interference of Two-photon transitions*, [Muller, 2002]), a été utilisée expérimentalement pour la première fois par [Paul et al., 2001]. L'expérience de Paul *et al.* a permis de démontrer la synthèse de trains d'impulsions attosecondes. Par la suite, les mesures de [Mairesse et al., 2003] ont démontré le lien entre le délai de groupe des harmoniques et l'instant de recollision (voir paragraphe 1.2.1).

Le terme de phase supplémentaire $\Delta\theta_{at}$ est dû au gaz photoionisé et est par conséquent appelé phase atomique. Il s'agit de la différence de phase entre les deux éléments de transition à deux photons mis en jeu. Dans les travaux pionniers cités précédemment, l'objectif était de caractériser la structure temporelle de l'émission harmonique. La phase $\Delta\theta_{at}$ était considérée comme "petite" et calculable "par des théories établies avec une grande précision" [Paul et al., 2001]. Si l'on photoionise le gaz loin de toutes résonances, dans un continuum lisse, cette affirmation est vraie. Cependant cette phase se révéla plus tard une observable de grand intérêt pour étudier la photo-ionisation à l'échelle attoseconde. En particulier, elle peut prendre des valeurs significatives lorsque la photo-ionisation a lieu au voisinage de résonances. C'est l'objet d'étude des expériences des parties III et IV, et l'expression de $\Delta\theta_{at}$ sera détaillée dans la partie II.

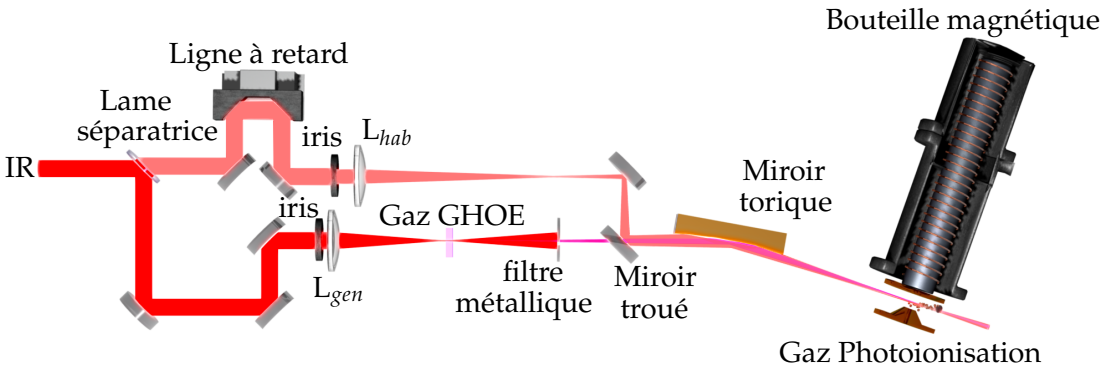

FIGURE 2.7: Dispositif expérimental typiquement utilisé dans une expérience RABBIT.

Dispositif expérimental Du point de vue expérimental, le dispositif utilisé pour réaliser une expérience de type RABBIT est présenté sur la figure 2.7. Le faisceau laser est séparé en deux avec une lame séparatrice. La majeure partie est focalisée par une lentille L_{gen} dans un gaz pour produire des harmoniques d'ordre élevé (paragraphe 2.1). L'IR de génération est absorbé par un filtre métallique de ≈ 200 nm d'épaisseur, généralement en aluminium qui a une bande passante entre 20 et 70

eV [CXRO, 2017]. L'XUV passe au centre d'un miroir troué puis est focalisé par un miroir torique en or dans la zone d'interaction d'un spectromètre de photoélectrons (paragraphe 2.3.1). L'IR transmis par la lame séparatrice parcourt une ligne à retard puis est focalisé par une lentille L_{hab} de manière à ré-imager le foyer de L_{hab} par le miroir torique dans la bouteille magnétique. À **Saclay**, le délai entre les deux impulsions est induit par deux miroirs situés sur une platine de translation piezoélectrique de 75 μm (résolution 2 nm). La dérive de l'interféromètre est de l'ordre de 200 nm sur deux heures [3] [Weber et al., 2015]. Dans le dispositif utilisé à **Lund**, l'interféromètre est activement stabilisé grâce à une boucle de rétro-action. Ceci garantit une variation de délai entre les deux impulsions de l'ordre de 50 as pour une durée d'acquisition de 400 s [Kroon et al., 2014]. Dans l'**Ohio**, le délai entre les deux impulsions est introduit par l'insertion de coins optiques (*wedges* en anglais, angle 10°) dans le trajet du faisceau d'habillage. Les dérives lentes de l'interféromètre sont estimées à ≈ 400 nm en ≈ 16 min [Schoun, 2015]. L'intensité du faisceau d'habillage est ajustée par un iris et/ou un atténuateur (non représenté) de manière à produire uniquement des transitions à deux photons avec l'XUV ($I_{hab} \approx 10^{11}$ W/cm^2). Si l'intensité ou la phase de l'IR d'habillage n'est pas homogène sur toute la zone d'interaction du spectromètre, les pics satellites produits à deux endroits distincts du gaz n'oscilleront pas en phase. Ceci brouille les oscillations des pics satellites mesurées. Le diamètre et la position du foyer d'habillage peuvent être ajustés grâce à l'iris et à la translation longitudinale de la lentille L_{hab} pour s'assurer que les conditions d'homogénéité soient remplies. Un spectre de photoélectrons est mesuré pour chaque délai entre l'IR et l'XUV, moyenné sur plusieurs milliers de tirs laser (plusieurs secondes), pour former un spectrogramme.

La figure 2.8(a) montre un spectrogramme typique mesuré avec des harmoniques générées dans l'argon à 800 nm et détectées dans l'argon. Les harmoniques et les pics satellites sont clairement distinguables jusqu'à $q = 26$ (≈ 40 eV). Les ordres supérieurs ne sont pas visibles à cause de la faible section efficace de photo-ionisation de l'argon au-dessus de 40 eV (figure 2.9), qui diminue à la fois le flux d'harmoniques générées et la quantité de photoélectrons détectés. Les harmoniques sont déplétées pour former les pics satellites et oscillent donc en opposition de phase. Le signal des pics satellites est sommé sur leur largeur spectrale (≈ 400 meV). L'exemple des pics satellites 16 et 20 est donné sur la figure 2.8(c) et montre des oscillations à la fréquence 2ω (période 1.33 fs) déphasées. La phase des oscillations est extraite pour tous les pics satellites par transformée de Fourier. Le résultat de cette analyse est visible sur la figure 2.8(d). Dans cette expérience, l'argon est photoionisé loin de toute résonance donc le terme de phase atomique est faible et varie lentement, et la pente de cette courbe peut directement être identifiée au délai de groupe des harmoniques en négligeant l'influence de la transmission par le filtre en aluminium [López-Martens et al., 2005]. Dans le cas présenté on trouve $t_e(q\omega) = \Delta\phi/2\omega = 90 \pm 6$ as. Cette valeur est typique de la GHOE dans l'argon à 800 nm aux intensités de l'ordre de 1×10^{14} W/cm^2 [Mairesse et al., 2003][Mairesse, 2005]. À partir des inten-

3. Les spectrogrammes RABBIT présentés au chapitre 6 sont enregistrés en une dizaine de minutes. Sur cette durée la stabilité de l'interféromètre est satisfaisante et les oscillations ne sont pas brouillées.

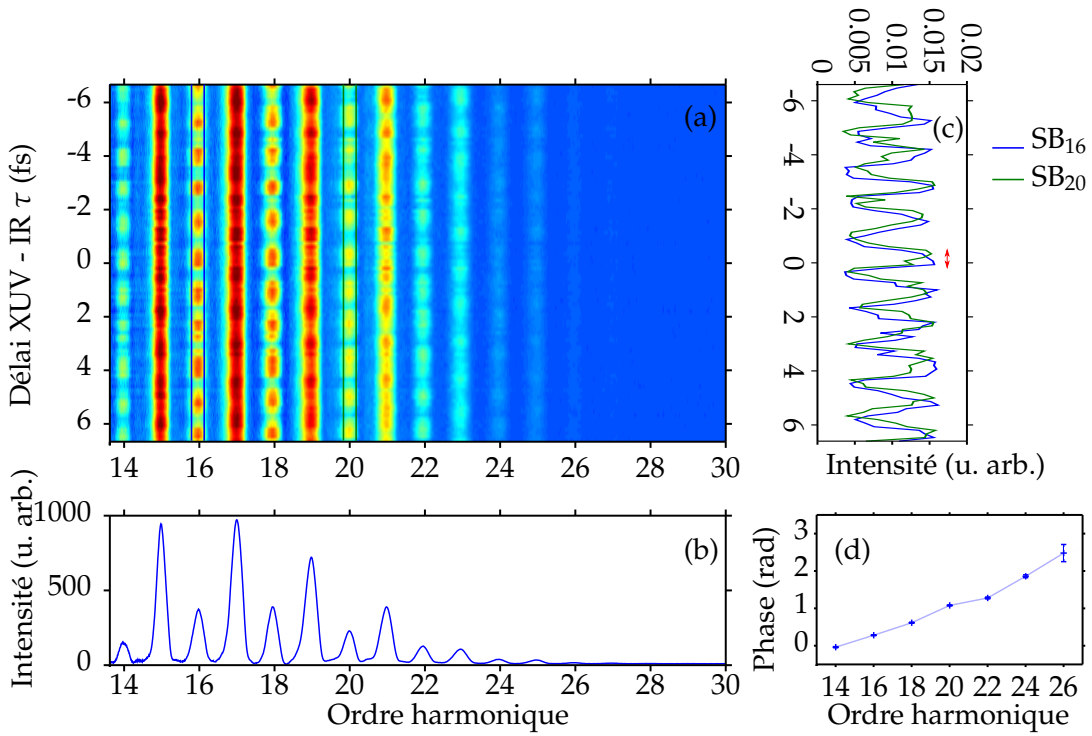

FIGURE 2.8: (a) Spectrogramme RABBIT d'harmoniques générées à 800 nm dans l'argon et détectées dans l'argon. Pour chaque délai, le signal est accumulé sur 1000 tirs laser. La durée totale d'acquisition est de 3 min. (b) Somme du spectrogramme (a) sur tous les délais, correspond au spectre de photoélectrons lors de la photoionsiation à deux photons et deux couleurs. (c) Somme sur leur largeur spectrale de deux pics satellites (indiqués en (a)) montrant des oscillations à la fréquence 2 ω déphasées. (d) Phase des oscillations des pics satellites 14 à 26 déterminée par transformée de Fourier. Pour les pics satellites 14 à 24, l'erreur est de l'ordre de 0.02 rad et n'est pas visible sur la figure.

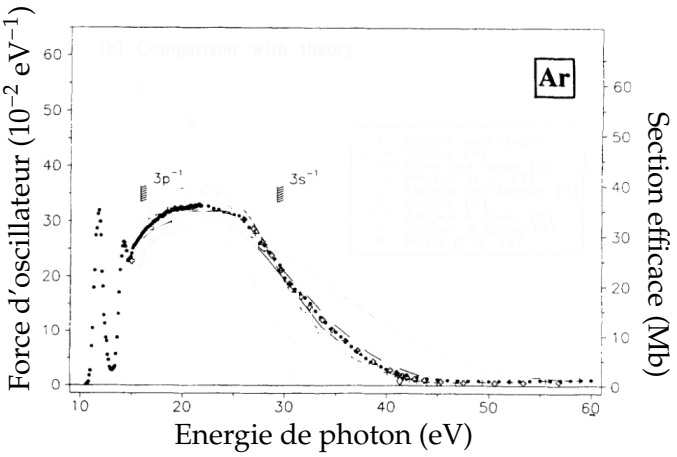

FIGURE 2.9: Section efficace d'absorption de l'argon entre 10 et 60 eV. Extrait de [Chan et al., 1992].

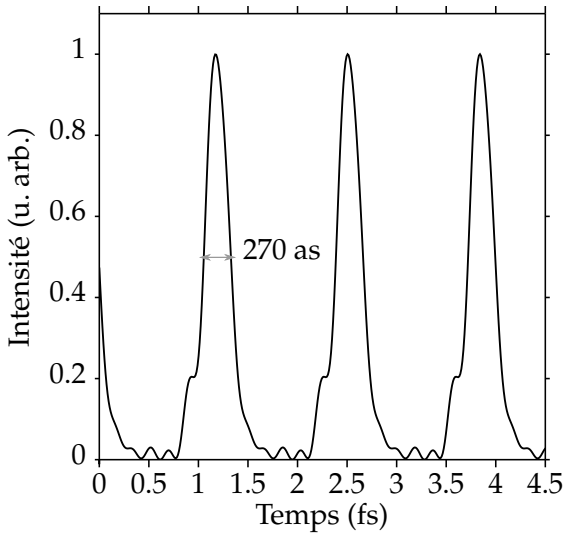

FIGURE 2.10: Reconstruction du train d'impulsions attosecondes à partir du spectrogramme de la figure 2.8. L'instant d'arrivée absolu des impulsions du train, c'est-à-dire la synchronisation des impulsions par rapport aux oscillations du laser générateur est inconnu ici par manque de référence (une telle référence peut être obtenue dans un autre dispositif où le faisceau d'habillage passe dans le milieu non-linéaire et interfère avec le faisceau de génération [Dinu et al., 2003]). L'intensité spectrale des harmoniques est ici supposée infiniment fine, ce qui revient à négliger l'enveloppe femtoseconde de l'impulsion.

sités harmoniques mesurées, de la section efficace de photo-ionisation (figure 2.9) et des phases mesurées par RABBIT (figure 2.8(d)), on reconstruit le train d'impulsions attosecondes présenté en figure 2.10.

Conclusions de la partie I

Dans cette partie, nous avons présenté les principales caractéristiques de la génération d'harmoniques d'ordre élevé et de leur mise en œuvre expérimentale.

- Lors de l'interaction entre un gaz et une impulsion laser femtoseconde d'intensité $I \approx 10^{14}$ W/cm^2, on produit un spectre très large dans le domaine de l'XUV composé des fréquences multiples impaires de la fréquence fondamentale. L'énergie de photon maximale atteinte dépend du potentiel d'ionisation du gaz, de l'intensité et de la longueur d'onde du laser.
- Au niveau microscopique, le laser intense perturbe le potentiel ressenti par les électrons du système qui sont alors ionisés par effet tunnel et accélérés par le champ laser avant de recombiner sur l'ion parent en émettant l'énergie accumulée sous forme de lumière. Ce processus a lieu tous les demi-cycles laser.

- Dans le domaine temporel, ceci correspond à l'émission d'un train d'impulsions attosecondes, caractérisé par une dérive de fréquence attoseconde (différence de phase spectrale linéaire entre harmoniques) et une dérive de fréquence femtoseconde (variation de phase spectrale à l'intérieur de chaque harmonique). La dérive de fréquence attoseconde est intrinsèquement liée au processus d'émission : les différentes fréquences harmoniques ne sont pas émises au même instant, et est responsable de la durée des impulsions dans le train. La dérive de fréquence femtoseconde est due à la variation d'intensité du laser à l'échelle de l'enveloppe, et est responsable de la durée totale du train ainsi que de l'espacement des impulsions dans le train.

- Il existe deux familles de trajectoires dont on peut isoler expérimentalement les contributions en modifiant l'accord de phase ou bien en les sélectionnant spatio-spectralement.

Dans la suite, nous utiliserons les harmoniques d'ordre élevé pour réaliser des expériences de photo-ionisation résolues temporellement. Dans les parties III et IV, la technique RABBIT sera détournée de son utilisation première (mesurer la phase spectrale des harmoniques) afin de déterminer les phases des éléments de matrice de transition lors de la photo-ionisation résonante de gaz rares. Dans la partie V, nous utiliserons la photo-ionisation de molécules de NO par les harmoniques pour mesurer leur état de polarisation.

Deuxième partie

Dynamique de photo-ionisation résonante

CHAPITRE 3

DÉLAI DE PHOTO-IONISATION ATTOSECONDE

Dans son premier article de l'*annus mirabilis* 1905, Albert Einstein pose les fondements de la mécanique quantique moderne en expliquant l'effet photoélectrique [Einstein, 1905]. Lorsqu'un système absorbe un photon d'énergie supérieure à son potentiel d'ionisation, un électron est émis. Pendant longtemps, l'émission du photoélectron est considérée comme un phénomène quasi-instantané. Si la transition à un photon elle-même est instantanée (saut quantique), le "temps de sortie" de l'électron du potentiel ne l'est pas. Ceci est devenu clair dans les années 1950 avec le développement de la théorie des collisions. Lorsqu'une particule (i.e. un électron) est diffusée par un potentiel , le paquet d'ondes associé est déphasé par rapport à celui d'une particule libre. La dérivée spectrale de cette phase est homogène à un temps et peut être interprétée comme un délai entre la particule diffusée et la particule libre [Wigner, 1955]. Ces délais infimes sont restés très théoriques jusqu'à l'avènement de la spectroscopie attoseconde.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de la théorie de la diffusion par un potentiel qui amènent à la définition du délai de Wigner. Ensuite, nous relierons ce délai aux quantités mesurées dans une expérience de photo-ionisation multicouleur. Enfin, nous détaillerons les principaux résultats expérimentaux de mesure de délais de photo-ionisation attoseconde dans les gaz.

3.1 Diffusion par un potentiel central

3.1.1 Position du problème

On considère un paquet d'ondes électronique du continuum (d'énergie $E > 0$), superposition d'états "monochromatiques" du continuum avec les amplitudes $a(E)$

$$\Psi(t,\boldsymbol{r}) = \int_0^{+\infty} a(E)\psi(E,\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}\mathrm{d}E \tag{3.1}$$

Ψ est solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = [-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\boldsymbol{r})]\Psi(t,\boldsymbol{r}) \tag{3.2}$$

On suppose ici que le potentiel V est indépendant du temps et correspond uniquement au potentiel d'interaction avec le centre diffusant. On suppose également que le potentiel V est central, c'est-à-dire qu'il ne dépend que de la distance r entre l'électron et le centre diffusant. Les états ψ sont alors solutions de l'équation de

Schrödinger non-dépendante du temps, exprimée en fonctions des coordonnées sphériques de l'électron (r,θ,ϕ) dans le référentiel du centre de masse du système, qui s'identifie quasiment au cœur ionique dans le cas de l'interaction entre un électron et un ion. μ correspond à la masse réduite du système qui dans ce cas est presque égale à la masse de l'électron.
Pour étudier la diffusion du paquet d'onde électronique 3.1 sur le potentiel V, il faut connaître les états stationnaires ψ.

$$\underbrace{[\hat{H}_0 + V]}_{\hat{H}}\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi) \tag{3.3}$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(r)]\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi) \tag{3.4}$$

En coordonnées sphériques, l'opérateur Laplacien s'écrit :

$$\Delta\psi(r,\theta,\phi) = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi) + \frac{1}{r^2}\underbrace{(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2})}_{-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}\psi} \tag{3.5}$$

En comparant l'expression précédente à celle de l'opérateur moment angulaire $\hat{L}^2$, on obtient une nouvelle expression pour l'équation aux valeurs propres, faisant apparaître un terme centrifuge :

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{2\mu r^2}\hat{L^2} + V(r)]\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi) \tag{3.6}$$

L'opérateur moment angulaire $\hat{L}$ n'agit que sur les variables angulaires θ et ϕ. La dépendance angulaire de l'hamiltonien est donc entièrement contenue dans le terme $\hat{L^2}$. Cet hamiltonien commute avec les opérateurs $\hat{L^2}$ et $\hat{L_z}$. On peut alors chercher une base de l'espace des états de la particule constituée des fonctions propres communes aux trois observables $\hat{H}$, $\hat{L^2}$ et $\hat{L_z}$ avec les valeurs propres respectives $\hbar^2k^2/2\mu$, $\ell(\ell+1)\hbar^2$ et $m\hbar$. Les fonctions propres communes à $\hat{L^2}$ et $\hat{L_z}$ sont bien connues et sont les harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta,\phi)$. Ainsi les solutions de 3.6 sont à chercher sous la forme

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_\ell^m(\theta,\phi)$$

les fonctions d'onde correspondantes ψ seront appelées ondes partielles. En reportant cette expression dans l'équation 3.6, on obtient l'équation radiale

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r))R(r) = ER(r) \tag{3.7}$$

Le cas particulier où V est un potentiel coulombien ($\propto 1/r$) nécessite un traitement particulier. Néanmoins l'étude des ondes partielles solutions de 3.6 dans le cas d'un potentiel V à courte portée, c'est-à-dire décroissant plus rapidement que $1/r$ à l'infini, permet une approche du concept de déphasage dû à la diffusion sur le potentiel V.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons d'abord étudier les solutions de 3.6 dans le cas où V est identiquement nul, les ondes sphériques libres. Nous étudierons ensuite les solutions dans le cas ou le potentiel V est un potentiel à courte portée, et leur comportement asymptotique à longue distance r. Nous mettrons en évidence l'existence d'un déphasage $\delta_{E,\ell}$ entre les ondes sphériques libres et les ondes partielles introduit par la diffusion sur le potentiel V. Ce déphasage nous conduira à la définition des délais de Wigner.

3.1.2 Les ondes sphériques libres

À longue distance r du centre diffusant, on s'attend à ce que l'électron ne ressente quasiment pas les effets du potentiel à courte portée V. Les solutions de 3.6 doivent donc avoir un comportement asymptotique similaire aux ondes sphériques libres $\psi^{(0)}(r,\theta,\phi) = R^{(0)}(r)Y_\ell^m(\theta,\phi)$, fonctions propres de l'hamiltonien $\hat{H}_0$. Il s'agit donc de résoudre l'équation radiale 3.7 pour $V = 0$:

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2})R^{(0)}(r) = ER^{(0)}(r) \tag{3.8}$$

On peut montrer, par récurrence (voir par exemple [Cohen-Tannoudji et al., 1973] Chapitre VIII) ou bien en remarquant que l'équation radiale se ramène à l'équation de Bessel sphérique, que les solutions de 3.6 sont de la forme

$$\psi^{(0)}_{k,\ell,m}(r,\theta,\phi) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}}j_\ell(kr)Y_\ell^m(\theta,\phi) \tag{3.9}$$

avec k,ℓ et m paramétrant les valeurs propres de l'hamiltonien sans potentiel $\hat{H}_0$, $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$:

$$\hat{H}_0\psi^{(0)}_{k,\ell,m}(r,\theta,\phi) = \frac{\hbar^2k^2}{2\mu}\psi^{(0)}_{k,\ell,m}(r,\theta,\phi)$$

$$\hat{L}^2\psi^{(0)}_{k,\ell,m}(r,\theta,\phi) = \ell(\ell+1)\hbar^2\psi^{(0)}_{k,\ell,m}(r,\theta,\phi)$$

$$\hat{L}_z\psi^{(0)}_{k,\ell,m}(r,\theta,\phi) = m\hbar\psi^{(0)}_{k,\ell,m}(r,\theta,\phi)$$

et j_ℓ une fonction de Bessel sphérique définie par

$$j_\ell(\rho) = (-1)^\ell\rho^\ell(\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho})^\ell\frac{\sin\rho}{\rho}$$

Les trois premières fonctions de Bessel sphériques j_0,j_1 et j_2 sont représentées figure 3.1. Remarquons que la fonction j_0 s'identifie à la fonction sinus cardinal.

La dépendance angulaire de l'onde sphérique libre est contenue dans l'harmonique sphérique $Y_\ell^m(\theta,\phi)$. Elle est donc fixée par les nombres quantiques ℓ et m et non par l'énergie ($\propto k^2$). Dans l'état $|\psi^{(0)}_{k,\ell,m}\rangle$, la probabilité de trouver la particule dans un angle solide $\mathrm{d}\Omega_0$ autour d'une direction donnée (θ_0,ϕ_0) et entre r et $r+\mathrm{d}r$ est proportionnelle à $r^2j_\ell^2(kr)\mid Y_\ell^m(\theta_0,\phi_0)\mid^2\mathrm{d}r\mathrm{d}\Omega_0$. La fonction $\rho^2j_\ell^2(\rho)$ est représentée

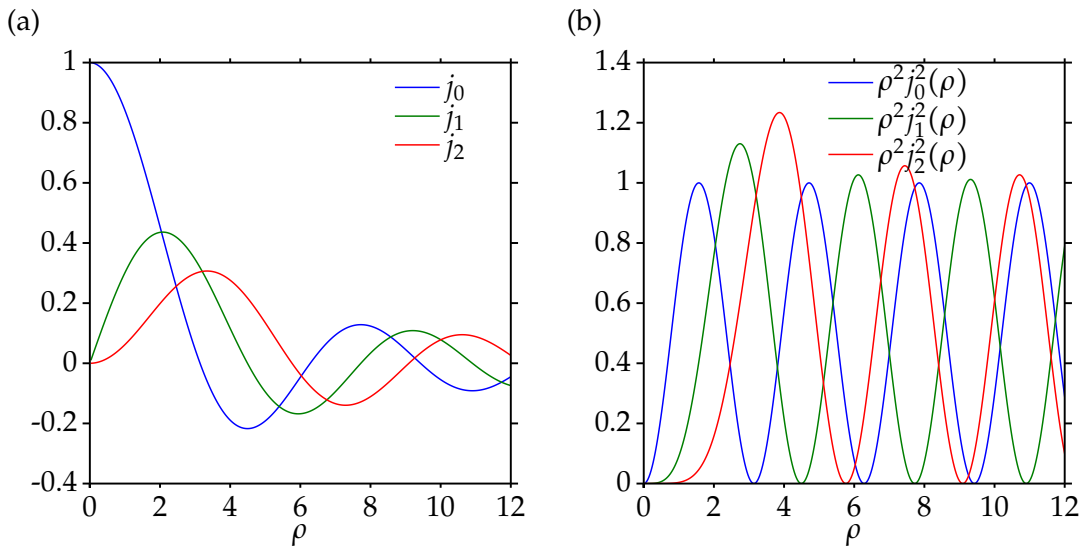

FIGURE 3.1: Fonctions de Bessel sphériques $j_\ell(\rho)$ (a) et $\rho^2 j_\ell^2(\rho)$, donnant la dépendance radiale de la probabilité de présence dans l'état $|\psi^{(0)}_{k,\ell,m}\rangle$ (b) pour $\ell = 0, 1, 2$.

figure 3.1. Cette fonction prend des valeurs faibles pour $\rho < \sqrt{\ell(\ell+1)}$. Dans l'état $|\psi^{(0)}_{k,\ell,m}\rangle$, la probabilité de présence de la particule est donc quasiment nulle pour $r < \frac{1}{k}\sqrt{\ell(\ell+1)}$. Cela signifie que la particule est quasiment insensible à ce qu'il se passe dans une sphère de centre O et de rayon $\frac{1}{k}\sqrt{\ell(\ell+1)}$. Un potentiel de plus courte portée que ce rayon n'aura alors aucune influence sur l'onde. Cette distance critique peut être interprétée semi-classiquement comme un paramètre d'impact.

Comportement asymptotique On cherche à déterminer le comportement de la fonction d'onde à longue distance du centre diffusant $\psi^{(0)}_{k,\ell,m}(r \to +\infty, \theta, \phi)$, c'est-à-dire le comportement asymptotique des fonctions de Bessel sphériques.
En appliquant une première fois l'opérateur $(\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho})$ à la fonction $\frac{\sin\rho}{\rho}$, $j_\ell(\rho)$ s'écrit

$$j_\ell(\rho) = (-1)^\ell \rho^\ell \left(\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\right)^{\ell-1}\left[\frac{\cos\rho}{\rho^2} - \frac{\sin\rho}{\rho^3}\right]$$

Pour $\rho \to +\infty$, $\frac{\sin\rho}{\rho^3} \ll \frac{\cos\rho}{\rho^2}$. Si l'on applique une nouvelle fois l'opérateur $(\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho})$, le terme dominant viendra encore de la dérivée du cosinus. Ainsi,

$$j_\ell(\rho \to +\infty) \sim (-1)^\ell \rho^\ell \frac{1}{\rho^\ell}\frac{1}{\rho}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\right)^\ell \sin\rho$$

Avec $(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho})^\ell \sin\rho = (-1)^\ell \sin(\rho - \ell\frac{\pi}{2})$, on obtient finalement

$$j_\ell(\rho \to +\infty) \sim \frac{1}{\rho}\sin(\rho - \ell\frac{\pi}{2})$$

Le comportement asymptotique de l'onde sphérique libre $\psi^{(0)}_{k,\ell,m}(r,\theta,\phi)$ est donc :

$$\boxed{\psi^{(0)}_{k,\ell,m}(r \to +\infty, \theta, \phi) \sim \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}}\, Y_\ell^m(\theta,\phi)\frac{\sin(kr - \ell\pi/2)}{kr}} \tag{3.10}$$

fonction réelle que l'on peut écrire sous forme complexe pour interpréter son expression sous forme d'ondes

$$\boxed{\psi^{(0)}_{k,\ell,m}(r \to +\infty, \theta, \phi) \sim -\sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} Y^m_\ell(\theta, \phi) \frac{\mathrm{e}^{-ikr}\mathrm{e}^{i\ell\frac{\pi}{2}} - \mathrm{e}^{ikr}\mathrm{e}^{-i\ell\frac{\pi}{2}}}{2ikr}} \tag{3.11}$$

Pour $r \to +\infty$, $\psi^{(0)}_{k,\ell,m}$ est donc la superposition d'une onde sphérique entrante e^{-ikr}/r et d'une onde sphérique sortante e^{+ikr}/r dont la phase relative est $\ell\pi$.

3.1.3 Les ondes partielles

On s'intéresse désormais à la résolution de l'équation 3.7 dans le cas général d'un potentiel central $V(r)$ à courte portée, c'est-à-dire décroissant plus rapidement que $1/r$ pour $r \to +\infty$.

En posant $R(r) = \frac{1}{r}u(r)$, l'équation 3.7 devient

$$[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r)]u(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}u(r) \tag{3.12}$$

à laquelle il faut ajouter la condition initiale $u(r = 0) = 0$.

Comportement asymptotique Pour $r \to +\infty$, le potentiel centrifuge et le potentiel $V(r)$ à courte portée sont négligeables et l'équation précédente devient

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2} + k^2 u(r) \simeq 0 \tag{3.13}$$

dont la solution générale est de la forme

$$u(r \to +\infty) \sim A\cos(kr) + B\sin(kr)$$

Si le potentiel V est réel, on peut trouver des solutions u réelles et donc choisir les constantes $A, B \in \mathbb{R}$. On peut alors réécrire

$$u(r \to +\infty) \sim \sqrt{A^2 + B^2}(\sin\beta_\ell \cos(kr) + \cos\beta_\ell \sin(kr)) \tag{3.14}$$

Avec $\sin\beta_\ell = \frac{A}{\sqrt{A^2+B^2}}$ et $\cos\beta_\ell = \frac{B}{\sqrt{A^2+B^2}}$, soit

$$u(r \to +\infty) \sim C\sin(kr - \beta_\ell) \tag{3.15}$$

La **phase de diffusion** β_ℓ est déterminée par continuité de la solution de 3.12 s'annulant en $r = 0$. Dans le cas d'un potentiel V identiquement nul, nous avons montré précédemment que la phase de diffusion β_ℓ est égale à $\ell\pi/2$. On peut alors choisir cette valeur comme référence en définissant le déphasage $\delta_{E,\ell}$ tel que :

$$u(r \to +\infty) \sim C\sin(kr - \ell\frac{\pi}{2} + \delta_{E,\ell})$$

$\delta_{E,\ell}$ dépend de ℓ et de k, c'est-à-dire du moment angulaire et de l'énergie.

Interprétation physique du déphasage En injectant l'expression précédente de u dans l'expression générale de la fonction d'onde, on obtient l'expression asymptotique de l'onde partielle $\psi_{k,\ell,m}(r \to +\infty, \theta, \phi)$:

$$\psi_{k,\ell,m}(r \to +\infty, \theta, \phi) \sim C Y_\ell^m(\theta, \phi) \frac{\sin(kr - \ell\pi/2 + \delta_{E,\ell})}{r} \tag{3.16}$$

ou encore, en multipliant par un facteur de phase $e^{i\delta_{E,\ell}}$ et en choisissant la constante C pour faciliter la comparaison avec l'expression asymptotique de l'onde sphérique libre 3.11

$$\boxed{\psi_{k,\ell,m}(r \to +\infty, \theta, \phi) \sim -Y_\ell^m(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr} e^{i\ell\frac{\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-i\ell\frac{\pi}{2}} e^{2i\delta_{E,\ell}}}{2ikr}} \tag{3.17}$$

De la même manière que pour le cas de l'onde sphérique libre 3.11, l'onde partielle est pour $r \to +\infty$ la superposition d'une onde sphérique entrante e^{-ikr}/r et d'une onde sphérique sortante e^{+ikr}/r déphasée de $\ell\pi + 2\delta_{E,\ell}$. Au facteur de normalisation près, on peut interpréter cette expression comme suit. L'onde entrante de départ est identique à celle du cas de la particule libre, et s'approche de la zone d'action du potentiel V en étant de plus en plus perturbée par le potentiel. Après avoir rebroussé chemin et s'être transformée en onde sortante, elle a accumulé un déphasage $2\delta_{E,\ell}$ par rapport à l'onde sortante libre qui aurait été obtenue dans le cas $V = 0$. Ce déphasage $2\delta_{E,\ell}$ est une quantité extrêmement importante. En effet, il caractérise tout l'effet du potentiel sur la particule de moment cinétique ℓ et d'énergie E. Par exemple, il est possible d'exprimer la section efficace de diffusion en fonction de $\delta_{E,\ell}$ [Cohen-Tannoudji et al., 1973].

La théorie de la diffusion par un potentiel central exposée précédemment provient de la théorie des collisions : une onde se déplaçant dans le sens des r positifs "de la gauche vers la droite", et diffusée par un potentiel situé en $r = 0$ possède en $r \to +\infty$ un déphasage $2\delta_{E,\ell}$ par rapport à la même onde qui se serait propagée sans potentiel.

Cas de la diffusion sur un potentiel Coulombien Le potentiel Coulombien créé par un ion de charge Z est proportionnel à Z/r, le traitement analytique précédent des potentiels à courte portée ne s'applique pas. Cependant, on peut montrer que la phase de diffusion sur un potentiel de Coulomb s'exprime comme : [Friedrich, 1991]

$$\boxed{\Phi_{k,\ell}(r) = \frac{Z \ln(2kr)}{k} - \ell\frac{\pi}{2} + \underbrace{\sigma_{k,\ell} + \delta_{k,\ell}}_{\eta_{k,\ell}}} \tag{3.18}$$

où $\sigma_{k,\ell}$ est la phase de Coulomb, due à la longue portée du potentiel et définie par

$$\sigma_{k,\ell} = \arg[\,\Gamma(\ell + 1 - \frac{iZ}{k})] \tag{3.19}$$

avec la fonction Gamma Γ

$$\Gamma(z+1) = \int_0^{+\infty} t^z e^{-t}\, dt \tag{3.20}$$

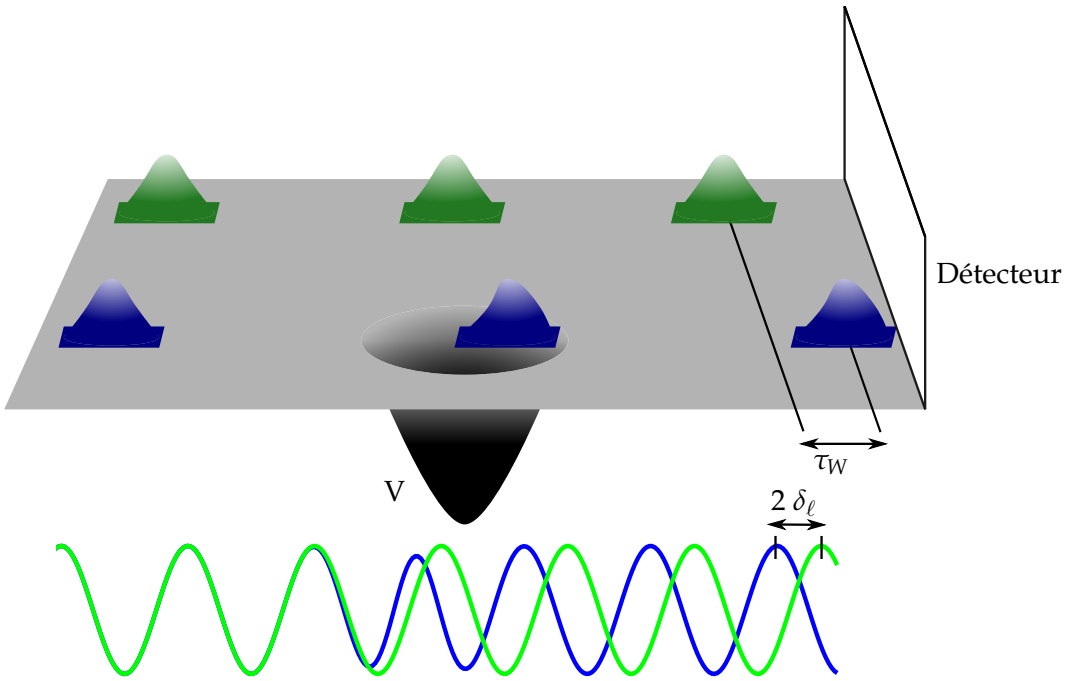

FIGURE 3.2: Illustration de la diffusion d'un paquet d'onde sur un potentiel attractif. Adapté de [Argenti et al., 2017]

et $\delta_{k,\ell}$ le déphasage introduit par le potentiel à courte portée. La phase $\Phi_{k,\ell}(r)$ dépend de la distance r au centre diffusant, même pour $r \to +\infty$. Ainsi la longue portée du potentiel Coulombien déforme la fonction d'onde, même à grande distance de l'ion.

3.1.4 Délai de Wigner

Nous nous replaçons dans le cas du potentiel à courte portée. D'après ce qui précède, pour $r \to +\infty$ on peut réécrire la partie radiale de l'onde diffusée sortante comme

$$\Psi^-(t,r) \propto \frac{1}{r}\sum_\ell \int_0^{+\infty} |\, A_\ell(E)\,|\, \mathrm{e}^{i(kr+2\delta_{E,\ell})}\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}\mathrm{d}E \tag{3.21}$$

qui est déphasée de $2\delta_{E,\ell}$ par rapport au même paquet d'onde électronique sortant non diffusé par le potentiel

$$\Psi^-_{V=0}(t,r) \propto \frac{1}{r}\sum_\ell \int_0^{+\infty} |\, A_\ell(E)\,|\, \mathrm{e}^{ikr}\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}\mathrm{d}E \tag{3.22}$$

Ces deux intégrales contiennent des termes oscillant rapidement avec l'énergie. La plus importante contribution sera donc apportée par les points où la phase est stationnaire. En dérivant les phases de 3.21 et 3.22, on obtient les relations suivantes :

$$r\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}E} + 2\frac{\mathrm{d}\delta_{E,\ell}}{\mathrm{d}E} - \frac{t}{\hbar} = 0$$
$$r\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}E} - \frac{t}{\hbar} = 0$$

soit

$$t = \frac{r}{v} + 2\hbar\frac{\mathrm{d}\delta_{E,\ell}}{\mathrm{d}E}$$
$$t = \frac{r}{v}$$

Le paquet d'onde électronique diffusé est temporellement décalé d'une quantité

$$\boxed{\tau_W = 2\hbar\frac{\mathrm{d}\delta_{E,\ell}}{\mathrm{d}E}} \tag{3.23}$$

par rapport au paquet d'onde électronique libre.
τ_W est appelé délai de Wigner (ou Eisenbud-Wigner-Smith), d'après les physiciens qui mirent en évidence cette relation entre les délais et les phases de diffusion [Eisenbud, 1948] [Wigner, 1955] [Smith, 1960].

Exemple : Délai de Wigner pour un potentiel faible En utilisant l'approximation semi-classique de Brillouin-Kramers-Wentzel pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un électron soumis à un potentiel V, on montre que le déphasage $\delta_{E,\ell}$ peut se mettre sous la forme [Friedrich, 1991] [Dahlström et al., 2012]

$$\delta_{E,\ell}(E) = \frac{1}{\hbar}\lim_{x\to+\infty}\int_{-\infty}^{x}[\sqrt{2m(E-V(x'))}-\sqrt{2mE}]\mathrm{d}x' \tag{3.24}$$

Pour un potentiel faible ($V \ll E$), $\sqrt{2m(E-V(x'))} \approx \sqrt{2mE}(1-\frac{V(x')}{2E})$, d'où

$$\delta_{E,\ell}(E) \approx -\frac{1}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{2E}}\int_{-\infty}^{+\infty}V(x')\mathrm{d}x' = -\frac{1}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{2E}}I_V \tag{3.25}$$

où l'on définit l'intégrale du potentiel I_V, indépendante de l'énergie. On calcule alors le délai de Wigner correspondant

$$\tau_W = 2\hbar\frac{\mathrm{d}\delta_{E,\ell}}{\mathrm{d}E} = \sqrt{\frac{m}{2}}\frac{I_V}{E^{3/2}} \tag{3.26}$$

Pour un potentiel attractif, $I_V < 0$ donc $\tau_W < 0$. L'électron diffusé par le potentiel est en avance sur l'électron libre. En effet, à énergie constante, l'énergie cinétique de l'électron est plus grande lorsqu'il passe au voisinage d'un potentiel attractif par rapport à un potentiel nul. Le délai introduit est d'autant plus grand que le potentiel est important. On remarque également que le délai de Wigner est proportionnel à $E^{-3/2}$, c'est-à-dire qu'un électron sera plus affecté par le potentiel si son énergie est faible.

3.2 Mesure des délais de photo-ionisation

3.2.1 Délai de photo-ionisation et matrice de transition à un photon

Lors de la photo-ionisation, l'électron est "libéré" dans le potentiel de l'ion et diffuse hors de celui-ci. La mesure du délai de photo-ionisation consiste à déterminer le

temps mis par l'électron pour être émis, c'est-à-dire le délai entre l'absorption du photon et la sortie de l'électron du potentiel atomique. Comment relier ce délai au délai de Wigner et à la phase de diffusion ? Dans la suite les unités atomiques sont utilisées [Dahlström et al., 2012] [Guénot et al., 2012][Argenti et al., 2017]

Considérons le cas d'un atome dans son état fondamental $|g\rangle$ ionisé par une impulsion XUV $\mathcal{E}(t)$, centrée en $t_{XUV} = 0$. $\mathcal{E}$ est polarisée selon z, monochromatique et limitée par transformée de Fourier ; son spectre est centré en $E_0 - E_g$, où E_0 et E_g sont respectivement les énergies de l'état final et fondamental. La transformée de Fourier de $\mathcal{E}(t)$ est notée $\tilde{\mathcal{E}}(\Omega)$. On choisit comme fonctions propres du continuum (d'énergie $E = k^2/2 > 0$) en absence de champ électrique les fonctions $|\psi_{\vec{k}}^-\rangle$, correspondant aux ondes sortantes. Le paquet d'ondes électronique ionisé par l'impulsion s'écrit alors

$$|\Psi(t)\rangle = -i\sqrt{2\pi} \int |\psi_{\vec{k}}^-\rangle \, \mathrm{e}^{-iEt} \, M_k^{(1)} \mathrm{d}E \tag{3.27}$$

où $M_k^{(1)}$ est l'amplitude de transition dipolaire entre $|g\rangle$ et $|\psi_{\vec{k}}\rangle$. Au premier ordre de la théorie des perturbations et dans l'approximation dipolaire, on a

$$M_k^{(1)} = i \, \langle \psi_{\vec{k}} | - z \, \tilde{\mathcal{E}}(\Omega) \, | g \rangle = -i \, \tilde{\mathcal{E}}(\Omega) \, \langle \psi_{\vec{k}} | z | g \rangle \tag{3.28}$$

La fonction d'onde de l'état fondamental est séparée en une partie radiale et une partie angulaire :

$$\psi_g(\vec{r}) = R_{n_g,\ell_g}(r) Y_{\ell_g}^{m_g}(\theta,\phi) \tag{3.29}$$

Nous avons vu précédemment que les fonctions $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ ne sont pas des ondes planes, mais des ondes de diffusion. On utilise leur décomposition en ondes partielles [Landau et Lifshitz, 1965]

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = (8\pi)^{3/2} \sum_{L,M} i^L \mathrm{e}^{-i\delta_{k,L}} \, Y_L^{M\,*}(\vec{k}) \, Y_L^M(\theta,\phi) R_{k,L}(r) \tag{3.30}$$

En injectant 3.29 et 3.30 dans 3.28, en utilisant l'expression de l'opérateur en coordonnées sphériques $z = r\cos\theta$ et en séparant les parties angulaire et radiale, il vient

$$M_k^{(1)} = -i \, \tilde{\mathcal{E}}(\Omega)(8\pi)^{3/2} \sum_{L,M} i^{-L} \mathrm{e}^{i\delta_{k,L}} \, Y_L^M(\vec{k}) \, \langle Y_L^M(\theta,\phi) | \cos\theta \, | Y_{\ell_g}^{m_g}(\theta,\phi) \rangle \times \langle R_{k,L}(r) | \, r \, | R_{n_g,\ell_g}(r) \rangle \tag{3.31}$$

Comme $\cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\theta)$, on obtient en fonction des symboles $3j$ de Wigner [Landau et Lifshitz, 1965]

$$\langle Y_L^M(\theta,\phi) | \, Y_1^0(\theta) \, | Y_{\ell_g}^{m_g}(\theta,\phi) \rangle = (-1)^{-M} \sqrt{2L+1} \sqrt{2\ell_g+1} \times \begin{pmatrix} L & 1 & \ell_g \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & 1 & \ell_g \\ -M & 0 & m_g \end{pmatrix} \tag{3.32}$$

Les règles de sélection pour la transition à un photon imposent $L = \ell_g \pm 1$ et $M = m_g$. Le moment de transition $M_k^{(1)}$ s'écrit alors

$$M_k^{(1)} \propto \sum_{L=\ell_g\pm1;M=m_g} (-1)^{-M} i^{-L} e^{i\delta_{k,L}} Y_L^M(\vec{k})\sqrt{2L+1}\sqrt{2\ell_g+1} \times \begin{pmatrix} L & 1 & \ell_g \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & 1 & \ell_g \\ -M & 0 & m_g \end{pmatrix} \langle R_{k,L}(r)|\, r\, |R_{n_g,\ell_g}(r)\rangle \quad (3.33)$$

L'élément de matrice radial ainsi que les symboles $3j$ sont réels [Cohen-Tannoudji et al., 1973]. Si l'on ne considère qu'un unique canal d'ionisation, cet élément de matrice se simplifie. Cette situation se rencontre dans le cas de l'ionisation d'un électron s ou bien si la transition vers $L = \ell_g + 1$ est favorisée par rapport à la transition vers $L = \ell_g - 1$ (règle de propension) [Fano, 1985]. On a alors la relation simple entre l'élément de matrice de transition et la phase de diffusion de l'état du continuum :

$$\arg M_k^{(1)} = \delta_{k,L} + \text{cste} \quad (3.34)$$

Soit le délai de photo-ionisation [1]

$$\boxed{\tau = \frac{\partial \arg M_k^{(1)}}{\partial \omega} = \frac{1}{2}\tau_W} \quad (3.35)$$

À un facteur 2 près, le délai de photo-ionisation à un photon coïncide avec le délai de Wigner. La photo-ionisation peut alors être interprétée comme une demi-collision. Ce délai est bien plus faible que la limite de résolution des détecteurs électroniques utilisés expérimentalement. Il ne peut donc pas être mesuré directement, et a longtemps été considéré comme accessible uniquement *via* des expériences de pensée.

3.2.2 Matrice de transition à deux photons

Les premières mesures de délais de photo-ionisation ont été possibles grâce au développement de techniques d'interférométrie électronique attoseconde telles que le RABBIT [Véniard et al., 1995][Paul et al., 2001][Muller, 2002] ou le streaking attoseconde [Kienberger et al., 2004][Goulielmakis et al., 2004]. Ces deux méthodes font intervenir un second champ électrique sonde dans le processus de photo-ionisation. Comment obtenir les informations sur l'ionisation à un photon à partir de mesures à deux photons ? Par la suite nous nous limiterons au cas de l'interférométrie RABBIT, détaillée au chapitre 2, pour lequel le champ d'habillage peut être traité de manière perturbative. On utilise le formalisme et les développements de Marcus Dahlström et des théoriciens du LCPMR Paris [Dahlström et al., 2013].

1. Notons que bien que le délai de photo-ionisation soit relié à l'élément de matrice de transition, il n'est pas correct d'interpréter ce dernier comme "le temps qu'il faut pour absorber un photon", ce phénomène étant instantané. Pour éviter cette confusion, un autre choix de fonctions du continuum, les fonctions d'onde *sélectionnées par la transition*, permet d'avoir un élément de transition réel et la phase est alors uniquement contenue dans l'expression de la fonction d'onde [Gaillac et al., 2016].

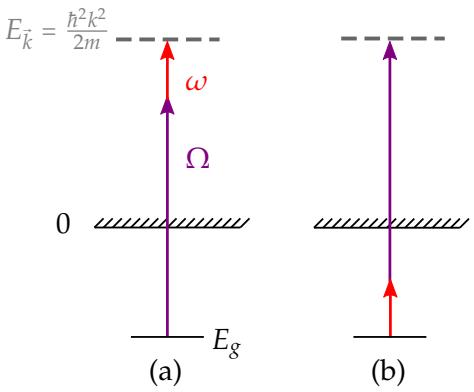

FIGURE 3.3: Ionisation à deux photons XUV-IR depuis l'état initial d'énergie E_g vers un état du continuum d'énergie $E_{\vec{k}}$. Deux chemins quantiques mènent à $\vec{k}$: le photon d'énergie Ω peut être absorbé en premier (a) ou en second (b), ce deuxième chemin étant de contribution négligeable par rapport au premier.

On considère l'ionisation à deux couleurs décrite par le schéma 3.3 : le système d'énergie initiale E_g est ionisé par l'absorption d'un photon d'énergie Ω et d'un photon d'énergie ω. En général dans l'interférométrie RABBIT on a $\Omega > \omega$, le premier étant un photon XUV et le second un photon IR. Le photon IR peut être absorbé en premier ou en second. Cependant, il existe très peu d'états sous le seuil d'ionisation, ce qui rend l'absorption du photon IR en premier beaucoup moins probable qu'en second. On se concentrera donc par la suite sur les processus à deux photons décrits par le schéma 3.3 (a).
Les champs XUV $\mathcal{E}_\Omega$ et IR $\mathcal{E}_\omega$ sont polarisés selon la même direction z qui est choisie comme axe de quantification. Au second ordre de la théorie des perturbations, l'élément de transition à deux photons correspondant à l'absorption du photon XUV suivie du photon IR s'écrit comme la somme-intégrale sur tous les états intermédiaires d'énergie E_ν (discrets pour $E_\nu < 0$ et du continuum pour $E_\nu > 0$) :

$$M_{\vec{k}}^{(2)} = -i\,\mathcal{E}_\Omega \mathcal{E}_\omega \lim_{\epsilon\to 0^+} \sum\!\!\!\!\!\!\int_\nu \frac{\langle \vec{k}|\, z\, |\nu\rangle \langle \nu|\, z\, |g\rangle}{E_g + \Omega - E_\nu + i\epsilon} \tag{3.36}$$

Considérons le cas d'un potentiel Coulombien, pour lequel la phase de diffusion est donnée par la relation 3.18. De la même manière que précédemment, on utilise la décomposition en ondes partielles, et la séparation de la fonction d'onde de l'état fondamental en partie radiale et angulaire 3.29 (les dépendances radiale et angulaire sont sous-entendues).

$$\begin{aligned} M_{\vec{k}}^{(2)} = \frac{4\pi}{3i}(8\pi)^{3/2}\,\mathcal{E}_\Omega\mathcal{E}_\omega \sum_{L,M}(-i)^L e^{i\eta_L(\vec{k})} Y_L^M(\vec{k}) \sum_{\lambda,\mu} \langle Y_L^M|\, Y_1^0\, |Y_\lambda^\mu\rangle \langle Y_\lambda^\mu|\, Y_1^0\, |Y_{\ell_g}^{m_g}\rangle \times \\ \left[\sum_{\nu, E_\nu<0} \frac{\langle R_{k,L}|\, r\, |R_{\nu,\lambda}\rangle \langle R_{\nu,\lambda}|\, r\, |R_{n_g,\ell_g}\rangle}{E_g + \Omega - E_\nu} \right. \\ \left. + \lim_{\epsilon\to 0^+} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}E_\nu \frac{\langle R_{k,L}|\, r\, |R_{\nu,\lambda}\rangle \langle R_{\nu,\lambda}|\, r\, |R_{n_g,\ell_g}\rangle}{E_g + \Omega - E_\nu + i\epsilon} \right] \end{aligned} \tag{3.37}$$

Les états intermédiaires sont caractérisés par les nombres quantiques ν, λ et μ. Les moments angulaires intermédiaire et final obéissent aux règles de sélection, ren-

dant accessibles par transition dipolaire uniquement les états $\lambda = \ell_g \pm 1$; $L = \ell_g$ ou $\ell_g \pm 2$ et $M = \mu = m_g$. Le terme entre crochets dans 3.37 sera noté par la suite $T_{L,\lambda,\ell_g}(k)$. Il correspond à la partie radiale de l'amplitude de transition, dans laquelle on a séparé la contribution des états discrets sous le seuil d'ionisation (dans la somme) de celle des états du continuum (dans l'intégrale). Dans l'interférométrie RABBIT, l'énergie du photon XUV est supérieure au potentiel d'ionisation de l'atome $\Omega > |E_g|$, donc supérieure à l'énergie des états discrets sous le seuil. On a alors le dénominateur du premier terme $E_g + \Omega - E_\nu$ positif et grand, ce qui rend la contribution des états discrets dans $T_{L,\lambda,\ell_g}(k)$ négligeable devant celle des états du continuum. Dans l'intégrale, le dénominateur est imaginaire pur pour le moment κ tel que $E_\kappa = \kappa^2/2 = E_g + \Omega$ (en unités atomiques). On obtient alors pour l'intégrale l'expression suivante, où $\mathcal{P}$ représente la valeur principale de Cauchy :

$$\begin{aligned}\lim_{\epsilon\to 0^+} \int_0^{+\infty} \mathrm{d}E_\nu \frac{\langle R_{k,L}|r|R_{\nu,\lambda}\rangle \langle R_{\nu,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle}{E_g + \Omega - E_\nu + i\epsilon} = \\ \mathcal{P}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}E_\nu \frac{\langle R_{k,L}|r|R_{\nu,\lambda}\rangle \langle R_{\nu,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle}{E_g + \Omega - E_\nu} - i\pi \langle R_{k,L}|r|R_{\kappa,\lambda}\rangle \langle R_{\kappa,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle \end{aligned} \tag{3.38}$$

Le calcul de $T_{L,\lambda,\ell_g}(k)$, et en particulier de sa phase, est complexe analytiquement et numériquement. M. Dahlström et collaborateurs [Dahlström et al., 2013] ont donc développé une approximation pour calculer $T_{L,\lambda,\ell_g}(k)$, reposant sur l'analyse du comportement asymptotique des fonctions radiales, de manière similaire à l'analyse présentée aux paragraphes 3.1.2 et 3.1.3.

Comportement asymptotique On réécrit $T_{L,\lambda,\ell_g}(k)$ sous la forme

$$T_{L,\lambda,\ell_g}(k) = \langle R_{k,L}|r|\rho_{\kappa,\lambda}\rangle \tag{3.39}$$

où $\rho_{\kappa,\lambda}(r)$ est une fonction d'onde perturbée dont l'expression est donnée par identification avec 3.37

$$\begin{aligned}\rho_{\kappa,\lambda}(r) = \sum_{\nu,E_\nu<0} \frac{R_{\nu,\lambda}(r)\langle R_{\nu,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle}{E_\kappa - E_\nu} \\ + \mathcal{P}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}E_\nu \frac{R_{\nu,\lambda}(r)\langle R_{\nu,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle}{E_\kappa - E_\nu} - i\pi R_{\kappa,\lambda}(r)\langle R_{\kappa,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle \end{aligned} \tag{3.40}$$

Dans le cas de la diffusion sur un potentiel coulombien, on a montré (paragraphe 3.1) que pour $r \to +\infty$ la partie radiale de la fonction d'onde de l'état final s'écrit

$$R_{k,L}(r \to +\infty) \sim \frac{C_k}{r}\sin(kr + \Phi_{k,L}(r)) \tag{3.41}$$

où le déphasage $\Phi_{k,L}(r)$ est donné par l'équation 3.18.
D'après le paragraphe précédent, la contribution des états discrets à $\rho_{\kappa,\lambda}(r)$ est négligeable devant celle des états du continuum, ainsi

$$\mathcal{R}e\left[\rho_{\kappa,\lambda}(r)\right] \approx \mathcal{P}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}E_\nu \frac{R_{\nu,\lambda}(r)\langle R_{\nu,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle}{E_\kappa - E_\nu} \tag{3.42}$$

On étend l'intégration jusqu'à $-\infty$ et on remplace $R_{\nu,\lambda}$ par sa forme asymptotique

$$\mathcal{R}e\left[\rho_{\kappa,\lambda}(r\to+\infty)\right] \approx \mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}E_\nu \frac{C_\kappa}{r}\sin(\kappa r+\Phi_{\kappa,\lambda}(r))\frac{\langle R_{\nu,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle}{E_\kappa-E_\nu} \tag{3.43}$$

$$\mathcal{R}e\left[\rho_{\kappa,\lambda}(r\to+\infty)\right] \approx -\frac{\pi C_\kappa}{r}\cos(\kappa r+\Phi_{\kappa,\lambda}(r))\,\langle R_{\kappa,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle\,. \tag{3.44}$$

La forme asymptotique de la partie imaginaire de $\rho_{\kappa,\lambda}$ s'obtient simplement en remplaçant 3.41 dans 3.40.

$$\mathcal{I}m\left[\rho_{\kappa,\lambda}(r\to+\infty)\right] = -\frac{\pi C_\kappa}{r}\sin(\kappa r+\Phi_{\kappa,\lambda}(r))\,\langle R_{\kappa,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle \tag{3.45}$$

Finalement, l'expression asymptotique de $\rho_{\kappa,\lambda}$ est

$$\rho_{\kappa,\lambda}(r\to+\infty) \approx -\frac{\pi C_\kappa}{r}\,\mathrm{e}^{i(\kappa r+\Phi_{\kappa,\lambda}(r))}\,\langle R_{\kappa,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle \tag{3.46}$$

Avec 3.46 et 3.41 dans 3.39, il vient

$$T_{L,\lambda,\ell_g}(k) \approx -\pi C_k C_\kappa\,\langle R_{\kappa,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle\int_0^{+\infty}\frac{\sin(kr+\Phi_{k,L}(r))}{r}\,r\,\frac{\mathrm{e}^{i(\kappa r+\Phi_{\kappa,\lambda}(r))}}{r}r^2\mathrm{d}r \tag{3.47}$$

En exprimant le sinus sous forme exponentielle, on obtient dans l'intégrale la somme de deux termes oscillants en $\mathrm{e}^{i((\kappa+k)r+\Phi_{\kappa,\lambda}(r)+\Phi_{k,L}(r))}$ et $\mathrm{e}^{i((\kappa-k)r+\Phi_{\kappa,\lambda}(r)-\Phi_{k,L}(r))}$. Dans l'interférométrie RABBIT, l'énergie $\hbar\omega$ du photon IR absorbé en second est égale à la différence d'énergie entre les états intermédiaire et final, et est beaucoup plus petite que l'énergie de l'état final $k^2/2-\kappa^2/2=\omega \ll k^2/2$. Ainsi le terme $\propto \mathrm{e}^{i(\kappa+k)}$ oscille bien plus rapidement que le second terme $\propto \mathrm{e}^{i(\kappa-k)}$, et l'intégrale se simplifie

$$T_{L,\lambda,\ell_g}(k) \approx -\pi C_k C_\kappa\,\langle R_{\kappa,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle\int_0^{+\infty}-\frac{1}{2i}\mathrm{e}^{i((\kappa-k)r+\Phi_{\kappa,\lambda}(r)-\Phi_{k,L}(r))}\,r\,\mathrm{d}r \tag{3.48}$$

En remplaçant les déphasages par leurs expressions, après changement de variable et en utilisant l'expression intégrale de la fonction Gamma définie par l'équation 3.20, on a :

$$\int_0^{+\infty}\mathrm{e}^{i((\kappa-k)r+\Phi_{\kappa,\lambda}-\Phi_{k,L})}\,r\,\mathrm{d}r = \int_0^{+\infty} r\,\mathrm{e}^{i(\kappa-k)r}\mathrm{e}^{i(\frac{Z\ln 2\kappa r}{\kappa}-\frac{Z\ln 2kr}{k})}\,\mathrm{e}^{i(\eta_\lambda-\eta_L)}\mathrm{e}^{i\frac{\pi}{2}(L-\lambda)}\mathrm{d}r \tag{3.49}$$

$$= \frac{(2\kappa)^{iZ/\kappa}}{(2k)^{iZ/k}}\mathrm{e}^{i(\eta_\lambda-\eta_L)}i^{L-\lambda}\int_0^{+\infty} r^{1+iZ(\frac{1}{\kappa}-\frac{1}{k})}\mathrm{e}^{i(\kappa-k)r}\mathrm{d}r \tag{3.50}$$

$$= \frac{(2\kappa)^{iZ/\kappa}}{(2k)^{iZ/k}}\mathrm{e}^{i(\eta_\lambda-\eta_L)}i^{L-\lambda}\left(\frac{i}{\kappa-k}\right)^{2+iZ(\frac{1}{\kappa}-\frac{1}{k})}\Gamma(2+iZ(\frac{1}{\kappa}-\frac{1}{k})) \tag{3.51}$$

En remarquant que $i^{iZ(\frac{1}{\kappa}-\frac{1}{k})}=\mathrm{e}^{-\frac{\pi}{2}Z(\frac{1}{\kappa}-\frac{1}{k})}$, on obtient l'expression asymptotique finale de l'élément de transition radial :

$$T_{L,\lambda,\ell_g}(k) \approx \frac{\pi}{2}C_k C_\kappa\,\langle R_{\kappa,\lambda}|r|R_{n_g,\ell_g}\rangle\,\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\pi}{2}Z(\frac{1}{\kappa}-\frac{1}{k})}}{(\kappa-k)^2}$$
$$\times\,\mathrm{e}^{i(\eta_\lambda-\eta_L)}i^{L-\lambda+1}\frac{(2\kappa)^{iZ/\kappa}}{(2k)^{iZ/k}}\Gamma(2+iZ(\frac{1}{\kappa}-\frac{1}{k}))(\kappa-k)^{-iZ(\frac{1}{\kappa}-\frac{1}{k})} \tag{3.52}$$

Remarquons que la première ligne de cette expression est réelle et contient un terme exponentiel décrivant la transition entre deux états du continuum κ et k. L'exponentielle décroit avec l'énergie du photon d'habillage $\omega = k^2/2 - \kappa^2/2$, et à énergie de photon ω fixée l'exponentielle augmente avec le moment final k. Expérimentalement, il sera alors plus facile d'habiller les photoélectrons avec un faisceau dans le moyen IR plutôt qu'avec 800nm, et d'habiller les photoélectrons de plus grande énergie.

Phase À partir de l'expression précédente, on déduit la phase de l'élément de transition radial

$$\arg T_{L,\lambda,\ell_g}(k) = \frac{\pi}{2}(L-\lambda+1) + \eta_\lambda - \eta_L + \underbrace{\arg\left(\frac{(2\kappa)^{iZ/\kappa}}{(2k)^{iZ/k}}\frac{\Gamma(2+iZ(\frac{1}{\kappa}-\frac{1}{k}))}{(\kappa-k)^{iZ(\frac{1}{\kappa}-\frac{1}{k})}}\right)}_{\phi_{cc}(k,\kappa)} \tag{3.53}$$

où la phase ϕ_{cc} est associée uniquement à la transition entre deux états intermédiaire et final du continuum d'un potentiel coulombien. C'est-à-dire qu'elle ne dépend ni de l'état initial ni du champ XUV. Elle est considérée comme universelle [Dahlström et al., 2013] et est induite par la mesure. Il est désormais possible d'exprimer la phase de l'élément de matrice de transition à deux photons total 3.37 :

$$\boxed{\arg M^{(2)}_{\vec{k}} = \arg Y^{m_g}_L(k) + \phi_\Omega + \phi_\omega - \lambda\frac{\pi}{2} + \eta_\lambda(\kappa) + \phi_{cc}(k,\kappa)} \tag{3.54}$$

où ϕ_Ω et ϕ_ω sont les phases des champs XUV et IR respectivement. Les termes de phase dûs à l'état final L se compensent et n'interviennent pas dans l'expression finale 3.54. Ainsi, de manière surprenante, exceptée la contribution de l'harmonique sphérique, les termes contenus dans 3.54 dépendent uniquement de l'état intermédiaire c'est-à-dire de la transition à un photon.

3.2.3 Phase et délai mesurés par l'interférométrie RABBIT

Comme vu chapitre 2, la technique RABBIT permet de mesurer une *différence de phase* entre deux transitions à deux photons : l'absorption d'une harmonique suivie de l'absorption d'un photon d'habillage interférant avec l'absorption de l'harmonique suivante suivie de l'émission stimulée d'un photon d'habillage. Les chemins quantiques et les notations utilisées sont représentées figure 3.4. Le signal du pic satellite ('*sideband*') s'exprime alors en fonction des éléments de transition à deux photons

$$S_{SB} \propto |M^a + M^e|^2 = |M^a|^2 + |M^e|^2 + 2|M^a||M^e|\cos[\arg(M^a M^{e\,*})] \tag{3.55}$$

En supposant qu'un seul moment angulaire intermédiaire contribue à la transition dans les deux chemins a et e [2], grâce à 3.54 on a :

$$\boxed{\arg(M^a M^{e\,*}) \approx 2\omega\tau + \phi_{\Omega_q} - \phi_{\Omega_{q+2}} + \eta_\lambda(\kappa_q) - \eta_\lambda(\kappa_{q+2}) + \phi_{cc}(\kappa_q) - \phi_{cc}(\kappa_{q+2})} \tag{3.56}$$

2. Dans le cas général pour l'ionisation d'un électron ne se trouvant pas en couche s, plusieurs moments angulaires intermédiaires contribuent. Le délai de Wigner *apparent* correspond à la somme de toutes les contributions.

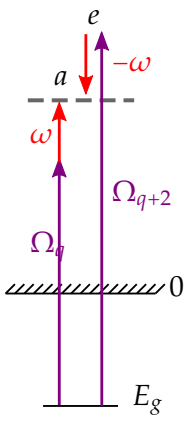

FIGURE 3.4: Chemins quantiques à deux photons interférant dans l'interférométrie RABBIT : l'absorption du photon XUV d'énergie Ω_q suivie de l'absorption du photon IR d'énergie ω (a) et l'absorption du photon XUV d'énergie Ω_{q+2} suivie de l'émission stimulée du photon IR d'énergie ω (e) conduisent au même état final.

avec $\phi_{\Omega_q} - \phi_{\Omega_{q+2}}$ la différence de phase spectrale entre deux harmoniques consécutives et τ le délai entre les impulsions IR et XUV. On retrouve l'expression présentée au chapitre 2 permettant la caractérisation de trains d'impulsions attosecondes. Ainsi, en divisant par 2ω la phase de la composante oscillant à 2ω dans un spectrogramme RABBIT, on obtient une approximation des délais de groupe

$$\boxed{\tau_{\text{RABBIT}} \approx t_e + \tau_W + \tau_{cc}} \tag{3.57}$$

où t_e est le délai de groupe des harmoniques (voir partie I), τ_W le délai de Wigner et τ_{cc} un délai introduit par la mesure dû à la transition entre deux états du continuum.

Ainsi, dans le cas d'un continuum non structuré, il existe une relation simple entre la phase de l'élément de matrice de transition à deux photons et le délai de photo-ionisation. Lors d'une mesure RABBIT, ce délai peut être directement mesuré à un terme près : un délai supplémentaire "continuum-continuum". Ces développements ont permis l'interprétation d'expériences de photo-ionisation attoseconde à deux couleurs en termes de délais de photo-ionisation.

3.3 Expériences de mesure de délais de photo-ionisation attoseconde dans les gaz

L'équation 3.57 fait apparaître le délai de groupe de l'impulsion XUV en plus du délai de Wigner, dont il faut donc s'affranchir pour déterminer le délai de photo-ionisation. Ainsi, les expériences mesurent en réalité une *différence de délais de photo-ionisation* soit entre deux niveaux électroniques d'un même système, soit entre deux systèmes différents, étudiés dans les exactes mêmes conditions.

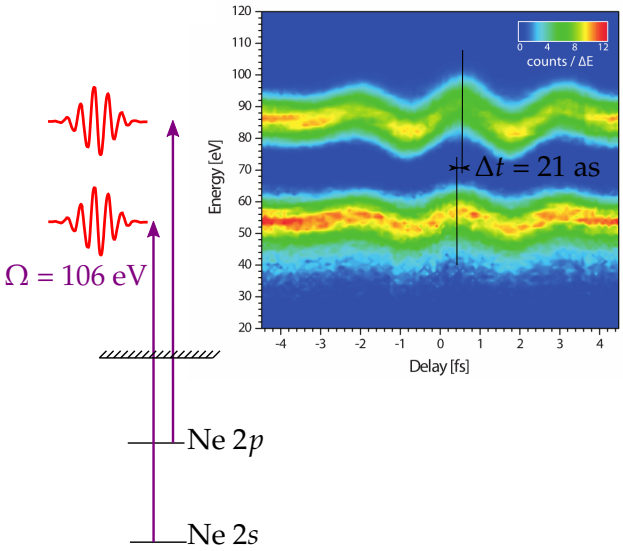

FIGURE 3.5: Sprectrogramme de streaking attoseconde du néon. Les lignes verticales matérialisent les maxima du streaking des photoélectrons $2p$ et $2s$. La différence entre ces maxima est due au délai de photo-ionisation entre les électrons s et p. Adapté de [Schultze et al., 2010].

Historiquement, la première expérience mesurant un délai de photo-ionisation attoseconde n'utilisait pas la technique RABBIT mais le streaking attoseconde, dans le laboratoire du Prof. F. Krausz au MPQ - Garching [Schultze et al., 2010]. Une impulsion attoseconde unique, centrée spectralement à 106 eV grâce à l'utilisation de miroirs multicouches et de filtres métalliques, photoionise simultanément les électrons $2s$ et $2p$ du néon. Une impulsion IR intense habille les électrons qui suivent alors les oscillations du potentiel vecteur associé au champ électrique. La différence entre les traces des électrons $2s$ et $2p$ permet la mesure de la différence de délai de photo-ionisation entre les deux niveaux électroniques à cette énergie : Δt =21 ± 5 as (figure 3.5). Pour interpréter cette valeur, les auteurs ont également effectué des calculs Hartree-Fock et estimé le délai de Wigner entre les deux sous-couches du néon, qui dans ce modèle est de 6.5 as. Le désaccord entre l'expérience et la simulation a entraîné de nombreux travaux théoriques [Moore et al., 2011][Dahlström et al., 2012][Kheifets, 2013] plus raffinés mais conduisant également à des délais plus faibles (~ 10 as) que le délai mesuré. Récemment, des mesures RABBIT effectuées dans le groupe du Prof. A. L'Huillier à Lund à des énergies légèrement inférieures se sont révélées en bon accord avec la théorie [Isinger et al., 2017]. Ces expériences ont identifié des processus de shake-up (émission d'un électron $2p$ et excitation simultanée d'un second électron $2p$ vers un état $3p$) conduisant à la même énergie de photoélectron que l'ionisation directe, mais en impliquant une harmonique différente. Isinger *et al.* attribuent l'écart entre la théorie et l'expérience de [Schultze et al., 2010] à la contribution du shake-up au spectrogramme de streaking attoseconde.

Par ailleurs, le délai de photo-ionisation entre les électrons $3p$ et $3s$ de l'argon a été mesuré avec l'interférométrie RABBIT par l'équipe d'Anne L'Huiller [Klünder

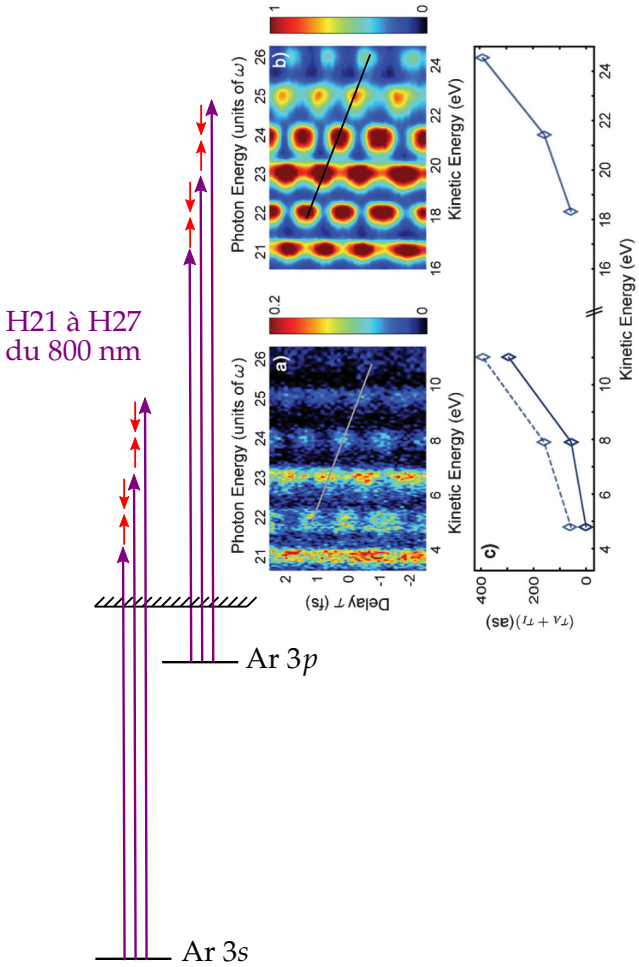

FIGURE 3.6: Sprectrogrammes RABBIT de l'argon correspondant aux photoélectrons $3p$ (haut) et $3s$ (bas). Les lignes noire et grise représentent la variation de phase des pics satellites. À partir de cette phase sont extraits les temps d'émission pour les électrons s et p aux trois énergies des pics satellites. Pour faciliter la comparaison, la courbe de délai correspondant aux électrons p a été abaissée à l'énergie cinétique des électrons s (pointillés bleus). La différence entre ces deux courbes donne la différence de quantité $\tau_W + \tau_{cc}$ entre les électrons $3s$ et $3p$ aux énergies d'excitation données. Adapté de [Klünder et al., 2011].

et al., 2011]. Une sélection spectrale par un filtre de chrome des harmoniques 21 à 27 du 800 nm photoionise à la fois les électrons $3p$ et $3s$ de l'argon, qui sont alors bien séparés dans les spectre de photoélectrons (figure 3.6). À partir de la mesure de la phase des pics satellites et de calculs pour estimer les phases continuum-continuum ϕ_{cc}, la différence de délai $\tau_{3s} - \tau_{3p}$ a été obtenue. Les valeurs mesurées ont été confirmées par une expérience ultérieure du même groupe [Guénot et al., 2012]. Cependant la comparaison directe avec des calculs de délai de photo-ionisation à un photon pour l'argon est délicate dans cette gamme d'énergie proche d'un minimum de type Cooper dans la voie $3s \leftarrow kp$ [Möbus et al., 1993]. En effet, les fortes corrélations entre les électrons $3s$ et $3p$ sont à prendre en compte dans la modélisation du délai à un photon, ainsi qu'un effet du potentiel ionique sur les transitions

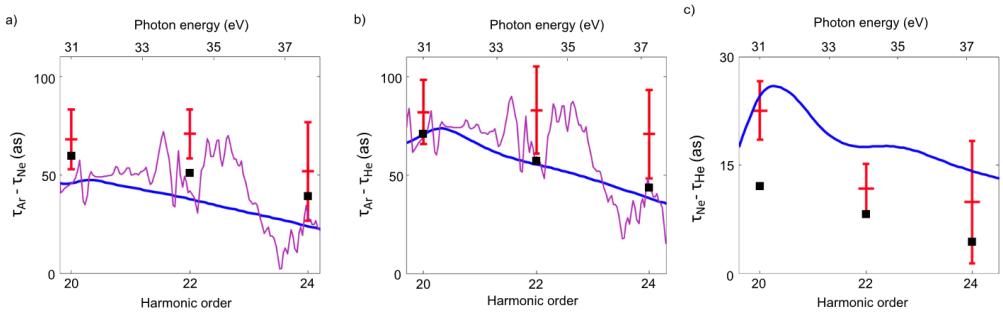

FIGURE 3.7: Différences de délais entre couples de gaz rares (a) $\tau_{Ar} - \tau_{Ne}$ (b) $\tau_{Ar} - \tau_{He}$ (c) $\tau_{Ne} - \tau_{He}$. Les croix rouges correspondent à la mesure RABBIT, les lignes bleues à un calcul à un photon RPAE + CC, les carrés noirs à un calcul à deux photons RPAE et la ligne violette à un calcul MCHF + CC pour l'argon. Extrait de [Guénot et al., 2014].

continuum-continuum pour les électrons s de faible énergie cinétique, entre autres [Dahlström et Lindroth, 2014][Guénot et al., 2012]. Notons également que plusieurs voies d'ionisation vers des états de moment angulaire différent sont à inclure dans les simulations.

En stabilisant activement l'interféromètre RABBIT, l'équipe de Lund a pu par la suite mesurer des délais relatifs entre les électrons de valence de plusieurs gaz rares entre 31 et 37 eV [Guénot et al., 2014]. La robustesse de la méthode expérimentale a été vérifiée en comparant la mesure directe de $\tau_{Ne} - \tau_{He}$ avec le calcul de $\tau_{Ne} - \tau_{He}$ à partir de mesures croisées avec l'argon $\tau_{Ne} - \tau_{He} = (\tau_{Ar} - \tau_{He}) - (\tau_{Ar} - \tau_{Ne})$. La figure 3.7 présente la comparaison des résultats expérimentaux avec les calculs de la différence de délais à deux photons $(\tau_W + \tau_{cc})^{\text{gaz1}} - (\tau_W + \tau_{cc})^{\text{gaz2}}$ à différents niveaux de théorie : RPAE "*Random Phase Approximation with Exchange*" [Kheifets, 2013] et MCHF "*Multi-Configurational Hartree Fock*" [Carette et al., 2013] plus le calcul du terme continuum-continuum CC. Le calcul RPAE inclut les corrélations entre les orbitales de valence. L'approche MCHF permet de prendre en compte les effets d'états doublement excités ou d'excitation des électrons $3s$ dans l'argon. Cette nouvelle observable expérimentale permet donc de révéler des effets -notamment de corrélation électronique- très fins qui permettent de tester les théories les plus avancées. Une expérience similaire a été effectué dans le groupe de Lou DiMauro à Ohio State [Palatchi et al., 2014].

Mentionnons également les travaux récents de [Jordan et al., 2017], publiés pendant ma thèse, qui présentent la mesure de délai de photoémission entre les deux composantes spin-orbite du krypton et du xénon. Les différences d'énergie entre les deux états des ions sont de $\Delta E^{Kr} = 0.67$ eV et $\Delta E^{Xe} = 1.31$ eV, ce qui complexifie l'analyse du spectrogramme RABBIT. En effet, à 800 nm, l'écart énergétique entre une harmonique et un pic satellite est de 1.55 eV : pour le xénon les harmoniques $^2P_{1/2}$ et les pics satellites$^2P_{3/2}$ se recouvrent significativement. À chaque pas de temps de l'interféromètre les auteurs soustraient donc un spectre de photoélectrons mesuré sans habillage. Dans le krypton, un faible délai ($\approx$ 6 as) est mesuré entre 20 et 40 eV,

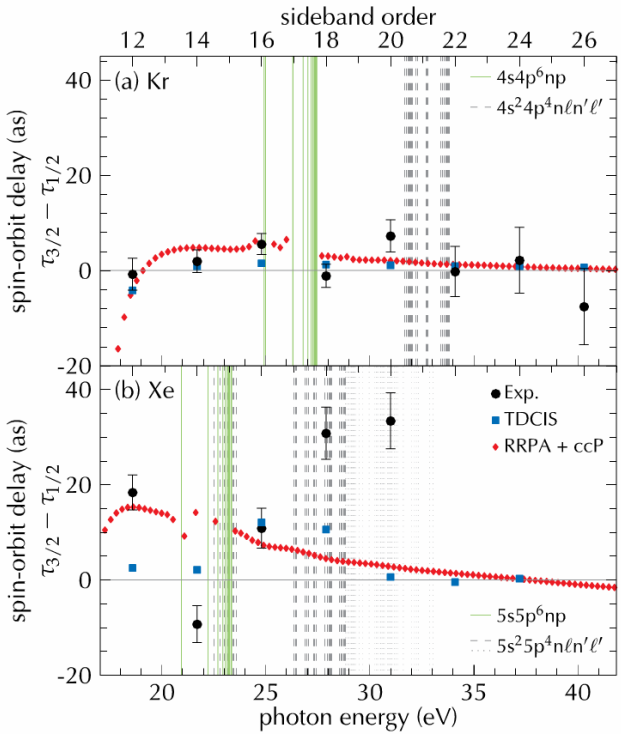

FIGURE 3.8: Délais entre les photoélectrons associés aux états $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ de Kr^+ (a) et Xe^+ (b). Les mesures RABBIT (cercles noirs) sont comparées à deux types de calculs (symboles rouges et bleus). Les lignes vertes et grises représentent respectivement des états simplement et doublement excités de l'atome. Extrait de [Jordan et al., 2017].

tandis que des délais jusqu'à 30 as et variant beaucoup avec l'énergie sont mesurés dans le xénon. Ces mesures sont comparées à des calculs théoriques TDCIS "*Time-Dependent Configuration-Interaction Singles*" et RRPA + CC "*Relativistic Random Phase Approximation*" (figure 3.8). Dans le xénon, de fortes différences sont observés entre les deux calculs et l'expérience, en particulier au voisinage d'états doublement excités (lignes grises en figure 3.8) qui ne sont pas pris en compte dans les simulations.

Le développement de la physique attoseconde a donc permis les premières mesures de délais associés au processus de photo-ionisation, intrinsèquement liés à la diffusion de l'électron sur le potentiel atomique et permettant donc d'en révéler les moindres détails. Le cas de l'ionisation au voisinage de résonances ou de structures dans le continuum apparait particulièrement intéressant à étudier. En effet, au voisinage de ces points particuliers, on s'attend à une variation rapide de la phase de diffusion. La dynamique d'ionisation ne peut alors être simplement caractérisée par un simple délai du paquet d'onde émis. Il est nécessaire de mesurer toute l'évolution spectrale de la phase de diffusion autour de la structure pour pouvoir reconstruire cette dynamique d'ionisation.

Des variations de phase au voisinage de résonances ont en effet été mesurées. Dans

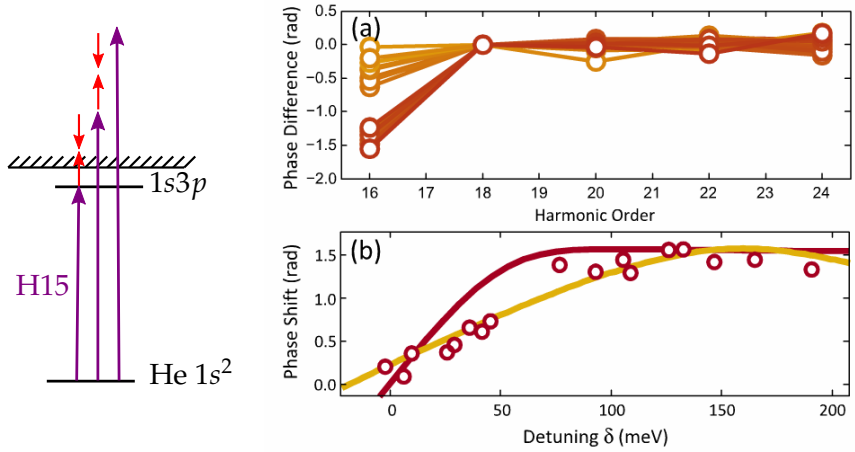

FIGURE 3.9: (a) Phases des pics satellites mesurées par RABBIT, corrigées de la phase spectrale harmonique et normalisées à 0 pour le pic satellite 18. Différentes couleurs indiquent différents écarts à la résonance, de -11 meV en rouge à +190 meV en jaune. (b) Phase du pic satellite 16 en fonction de l'écart à la résonance. Adapté de [Swoboda et al., 2010].

l'hélium, l'harmonique H15 du laser titane :saphir est résonante avec l'état de Rydberg $1s3p$ de l'hélium à 23.09 eV, tout en permettant l'ionisation à deux photons et deux couleurs avec un photon IR à 800 nm. Ainsi, [Swoboda et al., 2010] ont observé que le pic satellite 16 avait une phase bien différente des pics satellites supérieurs. Ils ont pu mesurer avec la technique RABBIT la phase de l'oscillation en fonction de l'écart entre l'énergie de H15 et la résonance. Un écart négatif à la résonance ne permettant pas l'ionisation à deux couleurs, seul un côté de la résonance a pu être exploré. La variation de phase correspondante, au voisinage de la résonance $1s3p$ est de 1.5 rad ($\approx \pi/2$).

La technique RABBIT a également permis la mesure de délais de photo-ionisation dans les molécules. À Saclay en 2009, [Haessler et al., 2009] ont effectué des mesures de phase dans N_2 au voisinage d'un état auto-ionisant. L'harmonique 11 du 800 nm est résonante avec l'état $n = 3$ de la série de Hopfield de N_2 (figure 3.10 (a-b)), état de Rydberg moléculaire convergeant vers l'état B de l'ion couplé fortement avec le continuum de l'état X et plus faiblement avec celui de l'état A. La photo-ionisation de N_2 avec un peigne d'harmoniques 11 à 15 donne un riche spectre de photoélectrons composé des états X et A de l'ion dans plusieurs niveaux vibrationnels (figure 3.10 (c)). Ces deux états étant séparés de 1.11 eV, les pics satellites de l'un recouvrent partiellement les harmoniques de l'autre et il faut alors soustraire à chaque délai un spectre sans habillage pour analyser le spectrogramme RABBIT. Cette astuce a permis de déterminer la phase des pics satellites des deux états électroniques pour plusieurs niveaux vibrationnels (figure 3.10 (d)). Pour le pic satellite 12 (résonant), une variation de phase de $\approx \pi$ rad est mesurée dans le canal X pour $\nu' = 1$ et $\nu' = 2$. Une variation de phase beaucoup plus faible pour ce pic satellite est mesurée dans le canal A, en accord avec le faible couplage entre ce continuum et l'état auto-ionisant résonant avec H11. Le laser n'était pas accordable dans cette

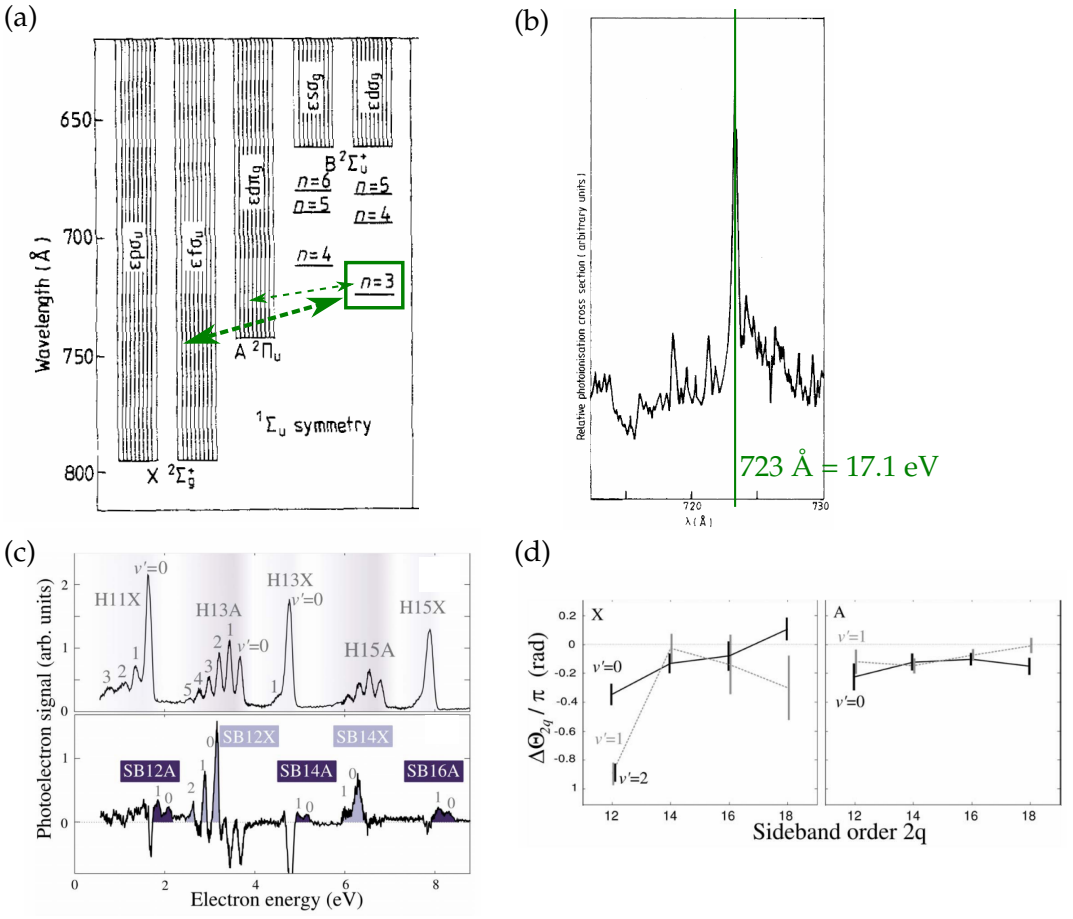

FIGURE 3.10: (a) Schéma des continua de N_2^+ et des états auto-ionisants. La série de Hopfield correspond aux états de Rydberg convergeant vers l'état B de N_2^+, couplés aux continua des états X et A de N_2^+. (b) Section efficace de photo-ionisation au voisinage de $n = 3$ à 17.1 eV. Adapté de [Raoult et al., 1983]. (c) Spectre de photo-ionisation de N_2 par un peigne d'harmoniques 11 à 15 du 800 nm et spectre différentiel avec et sans habillage. (d) Phase des pics satellites résolus en état électronique X et A et en niveaux vibrationnel v'. Adapté de [Haessler et al., 2009].

expérience, ce qui n'a pas permis de déterminer la variation de phase complète au voisinage de la résonance. Des calculs ultérieurs de résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps [Caillat et al., 2011] ont pu déterminer cette évolution complète.

Enfin par souci d'exhaustivité, mentionnons ici l'expérience de [Kotur et al., 2016] mesurant la variation de phase au voisinage d'une résonance de Fano dans l'argon, publiée pendant ma thèse et étroitement liée à mes travaux. Ces résultats seront présentés en détail dans la partie IV.

CHAPITRE 4

RÉSONANCES AUTO-IONISANTES DE FANO

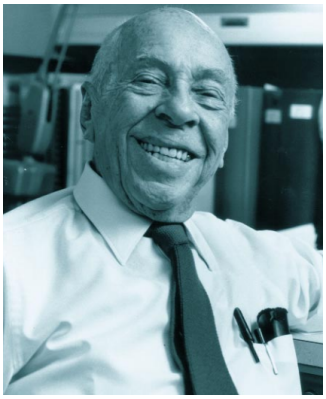

FIGURE 4.1: Ugo Fano (1912 - 2001). Extrait de [Clark, 2001].

En 1935, alors qu'Ugo Fano est en post-doctorat dans le laboratoire d'Enrico Fermi à Rome, un de ses collègues, Emilio Segrè, lui propose d'étudier des articles de spectroscopie de Herbert Beutler [Beutler, 1935]. Les spectres d'absorption du krypton mesurés présentent des raies d'absorption de forme inhabituelle (figure 4.2 (a)). D'après Fano, cette asymétrie est caractéristique d'interférences entre plusieurs processus d'excitation. La formulation analytique de cette théorie est élaborée avec l'aide de Fermi et publiée en italien dans la revue *Nuovo Cimento* [Fano, 1935]. Plusieurs années plus tard, Fano, qui a émigré aux États-Unis pendant la seconde guerre mondiale et travaille au *National Bureau of Standards*, observe un spectre de diffusion d'électrons par l'hélium dont les raies asymétriques lui rappellent les spectres de Beutler. Il formule alors une version modernisée de son modèle de 1935 [Fano, 1961]. L'article publié en 1961 demeure aujourd'hui l'un des plus cités de *Physical Review*. Les développements rapides de la spectroscopie ont permis d'identifier les désormais "profils de Fano" dans une quantité d'atomes, molécules et nanostructures [Miroshnichenko et al., 2010]. Sa formule prédisant la forme des spectres est utilisée dans de nombreux domaines de la physique atomique, moléculaire, nucléaire et de la matière condensée. La richesse du modèle de Fano permettant d'interpréter les profils de raie réside dans sa simplicité : de complexes phénomènes physiques sont contenus dans seulement quelques paramètres.

Dans ce chapitre, nous rappellerons les développements et les principaux résultats du modèle de Fano pour l'auto-ionisation, phénomène qui se produit lorsqu'un système est excité dans un état d'énergie supérieure à son potentiel d'ionisation. Dans ces conditions, deux processus d'excitation interfèrent : l'ionisation directe et l'ionisation via l'excitation transitoire dans un état excité dit "auto-ionisant". La durée de vie caractéristique des états auto-ionisants est traditionnellement déterminée en spectroscopie à partir de la largeur de raie, et est de l'ordre de la dizaine de femto-

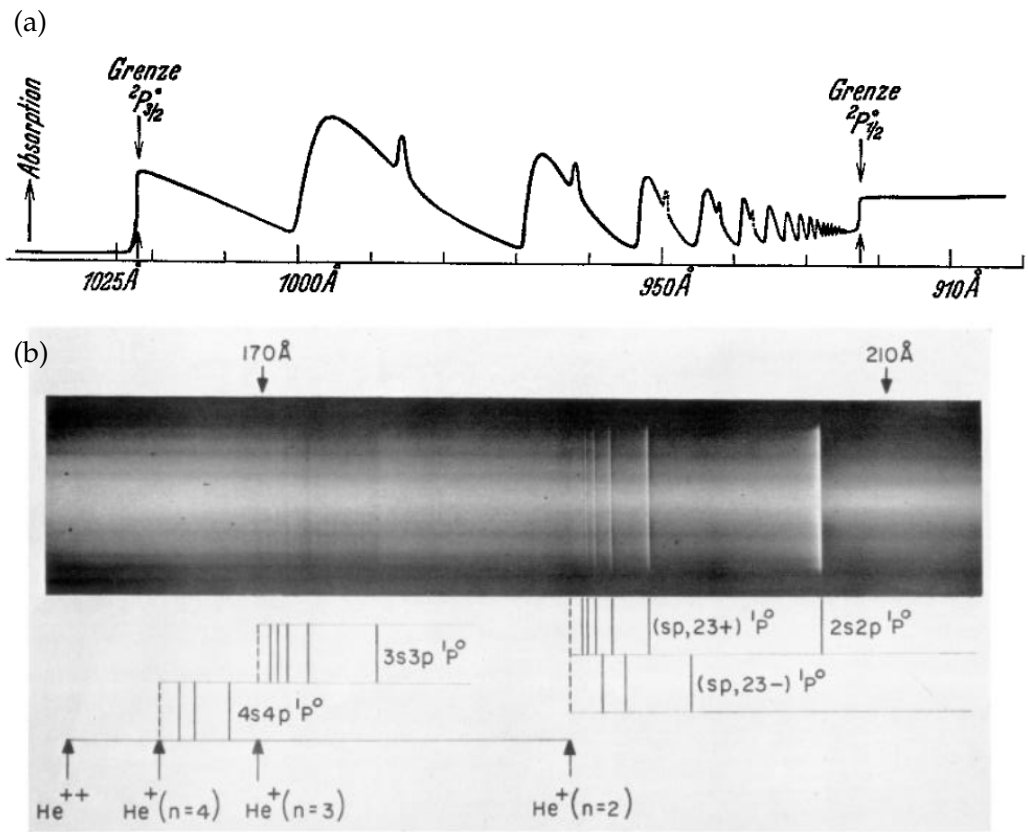

FIGURE 4.2: (a) Spectre d'absorption du krypton entre 12.1 et 13.6 eV. Extrait de [Beutler, 1935]. (b) Spectre d'absorption de l'hélium entre 57.7 et 77.5 eV. Extrait de [Madden et Codling, 1965].

secondes pour les systèmes atomiques. Ensuite, nous présenterons les principales expériences récentes visant à mesurer directement (i.e. dans le domaine temporel) la durée de vie des résonances de Fano dans les gaz rares.

4.1 Interaction entre un état discret et un continuum d'états

Il s'agit de déterminer les profils de raie des résonances d'auto-ionisation, c'est-à-dire l'expression de la section efficace de transition. La suite de ce paragraphe utilise les notations de Fano [Fano, 1961][Maquet, 2015].

4.1.1 Fonctions propres

On considère un système atomique constitué d'un état du continuum $|\psi_{E'}\rangle$ et d'un état discret (pseudo-) lié $|\varphi\rangle$, couplés par $V_{E'}$.

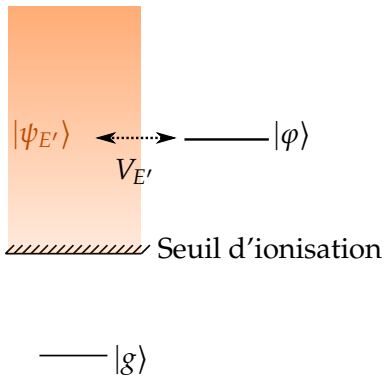

FIGURE 4.3: Diagramme énergétique des états considérés dans le traitement de Fano de l'auto-ionisation.

On a :

$$\langle\varphi|\,\hat{H}_0\,|\varphi\rangle = E_\varphi \tag{4.1}$$

$$\langle\psi_{E'}|\,\hat{H}_0\,|\psi_{E''}\rangle = E'\delta(E''-E') \tag{4.2}$$

$$\langle\psi_{E'}|\,\hat{H}_0\,|\varphi\rangle = V_{E'} \tag{4.3}$$

où δ est la distribution de Dirac. On cherche les fonctions propres de $\hat{H} = \hat{H}_0 + V$ sous la forme

$$|\Psi_E\rangle = a_E\,|\varphi\rangle + \int b_{E'}\,|\psi_{E'}\rangle\,\mathrm{d}E' \tag{4.4}$$

avec a_E et b_E fonctions de l'énergie à déterminer, solutions du système d'équations

$$a_E\,E_\varphi + \int b_{E'}V^*_{E'}\mathrm{d}E' = E\,a_E \tag{4.5}$$

$$a_E\,V_{E'} + b_{E'}\,E' = E\,b_{E'} \tag{4.6}$$

Pour exprimer $b_{E'}$ en fonction de a_E dans la seconde équation, il faut diviser par $(E-E')$ qui peut être nul. On utilise alors l'expression formelle de $b_{E'}$ avec z une fonction à déterminer

$$b_{E'} = \left(\frac{1}{E-E'} + z(E)\delta(E-E')\right)\,V_{E'}\,a_E \tag{4.7}$$

Pour déterminer z on injecte l'expression précédente dans la première équation du système

$$a_E\,E_\varphi + a_E\mathcal{P}\int\frac{1}{E-E'}\,V_{E'}V^*_{E'}\,\mathrm{d}E' + a_E\,z(E)\int\delta(E-E')\,V_{E'}V^*_{E'}\,\mathrm{d}E' = E\,a_E \tag{4.8}$$

$$z(E) = \frac{E - E_\varphi - \mathcal{P}\int\frac{|V_{E'}|^2}{E-E'}\mathrm{d}E'}{|V_E|^2} \tag{4.9}$$

$\mathcal{P}\int\frac{|V_{E'}|^2}{E-E'}\mathrm{d}E'$, noté $F(E)$ par Fano, est l'écart en énergie entre la position de la résonance et E_φ. Si $V_{E'}$ est indépendant de l'énergie, $F(E) = 0$. a_E est déterminée en normalisant $|\Psi_E\rangle$. Après plusieurs étapes de calcul, on a :

$$|a_E|^2 = \frac{1}{|V_E|^2\,(\pi^2 + z(E)^2)} = \frac{|V_E|^2}{\left(E - E_\varphi - F(E)\right)^2 + \pi^2|V_E|^4} \tag{4.10}$$

On reconnaît dans l'expression de a_E une fonction lorentzienne de largeur à mi-hauteur

$$\boxed{\Gamma = 2\pi|V_E|^2} \tag{4.11}$$

Comportement asymptotique À large distance r, la fonction d'onde du continuum non modifiée $\psi_{E'}$ s'écrit, d'après le paragraphe 3.1

$$\psi_{E'}(r \to +\infty) \propto \frac{1}{r}\sin\left(k(E')r + \delta\right) \tag{4.12}$$

On a alors

$$\int b_{E'}\,|\psi_{E'}\rangle\,\mathrm{d}E' \propto \int b_{E'}\sin\left(k(E')r + \delta\right)\mathrm{d}E' \tag{4.13}$$

$$\propto \mathcal{P}\int V_{E'}a_E\frac{1}{E-E'}\sin\left(k(E')r+\delta\right)\mathrm{d}E' + \int V_{E'}a_E\sin\left(k(E')r+\delta\right)z(E)\delta(E-E')\mathrm{d}E' \tag{4.14}$$

Si $V_{E'}$ s'annule rapidement pour $E' \neq E$, la valeur principale est donnée par l'équation 3.44 et on a alors

$$\int b_{E'}\,|\psi_{E'}\rangle\,\mathrm{d}E' \propto V_E a_E\left[-\pi\cos(k(E)r+\delta) + z(E)\sin(k(E)r+\delta)\right] \tag{4.15}$$

En posant $\tan\Delta = -\frac{\pi}{z(E)} = -\frac{\pi|V_E|^2}{E-E_\varphi-F(E)} = -\frac{\Gamma/2}{E-E_\varphi-F(E)}$;

$$\int b_{E'}\,|\psi_{E'}\rangle\,\mathrm{d}E' \propto V_E a_E\sin\left(k(E)r+\delta+\Delta\right) \tag{4.16}$$

Δ est donc le déphasage introduit par l'interaction de configuration de $|\psi_{E'}\rangle$ avec l'état discret $|\varphi\rangle$. On peut exprimer les paramètres a_E et $b_{E'}$ en fonction du déphasage Δ :

$$|a_E|^2 = \frac{1}{|V_E|^2\pi^2\left(1+1/\tan^2\Delta\right)} \tag{4.17}$$

d'où

$$a_E = \frac{\sin\Delta}{\pi V_E}\ ;\ b_{E'} = \frac{V_{E'}\sin\Delta}{\pi V_E}\frac{1}{E-E'} - \cos\Delta\,\delta(E-E') \tag{4.18}$$

L'expression de la fonction d'onde $|\Psi_E\rangle$ est alors

$$|\Psi_E\rangle = \frac{\sin\Delta}{\pi V_E}|\varphi\rangle + \int\left[\frac{V_{E'}\sin\Delta}{\pi V_E}\frac{1}{E-E'} - \cos\Delta\,\delta(E-E')\right]|\psi_{E'}\rangle\,\mathrm{d}E' \tag{4.19}$$

4.1.2 Section efficace

Ici nous développons le calcul original de Fano [Fano, 1961], qui permet de faire apparaitre l'énergie réduite ϵ et le paramètre d'asymétrie q bien connus. Nous nous intéressons essentiellement aux transitions dipolaires électriques, mais les profils de Fano se rencontrent également dans d'autres types d'expériences comme la diffusion de particules. Par souci de généralité, l'opérateur de transition sera donc

noté ici $\hat{T}$. La transition entre un état initial $|g\rangle$ et la résonance de Fano $|\Psi_E\rangle$ s'écrit, d'après 4.18

$$\langle\Psi_E|\hat{T}|g\rangle = \frac{\sin\Delta}{\pi V_E^*}\langle\varphi|\hat{T}|g\rangle + \frac{\sin\Delta}{\pi V_E^*}\mathcal{P}\int \mathrm{d}E'\frac{V_{E'}}{E-E'}\langle\psi_{E'}|\hat{T}|g\rangle - \cos\Delta\langle\psi_E|\hat{T}|g\rangle \quad (4.20)$$

$$= \frac{\sin\Delta}{\pi V_E^*}\langle\Phi|\hat{T}|g\rangle - \cos\Delta\langle\psi_E|\hat{T}|g\rangle \quad (4.21)$$

avec

$$|\Phi\rangle = |\varphi\rangle + \mathcal{P}\int \mathrm{d}E'\frac{V_{E'}}{E-E'}|\psi_{E'}\rangle \quad (4.22)$$

$|\Phi\rangle$ correspond donc à l'état lié $|\varphi\rangle$ modifié par un ajout d'états du continuum dû à l'interaction de configuration.

La section efficace σ s'exprime alors

$$\sigma \propto \left|\langle\Psi_E|\hat{T}|g\rangle\right|^2 \quad (4.23)$$

$$\propto \left|\frac{\sin\Delta}{\pi V_E^*}\langle\Phi|\hat{T}|g\rangle - \cos\Delta\langle\psi_E|\hat{T}|g\rangle\right|^2 \quad (4.24)$$

$$\propto \left|\langle\psi_E|\hat{T}|g\rangle\right|^2 \times \left|\frac{\sin\Delta}{\pi V_E^*}\frac{\langle\Phi|\hat{T}|g\rangle}{\langle\psi_E|\hat{T}|g\rangle} - \cos\Delta\right|^2 \quad (4.25)$$

En définissant la section efficace de fond $\sigma_0 \propto |\langle\psi_E|\hat{T}|g\rangle|^2$ et en introduisant le paramètre d'asymétrie q tel que

$$\boxed{q = \frac{1}{\pi V_E^*}\frac{\langle\Phi|\hat{T}|g\rangle}{\langle\psi_E|\hat{T}|g\rangle}} \quad (4.26)$$

l'équation 4.25 devient

$$\sigma = \sigma_0\,|q\,\sin\Delta - \cos\Delta|^2 \quad (4.27)$$

On définit également l'énergie réduite ϵ telle que

$$\boxed{\epsilon = -\cot\Delta = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{\pi|V_E|^2} = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{\Gamma/2}} \quad (4.28)$$

Et avec la relation $\sin^2\Delta = 1/(1+\cot^2\Delta)$, l'expression du profil de Fano est obtenue :

$$\boxed{\sigma = \sigma_0\frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2}} \quad (4.29)$$

Ainsi, la section efficace est définie par trois paramètres : q, l'énergie de la résonance $E_R = E_\varphi + F(E)$ et sa largeur Γ. D'après la définition de q (4.26),

$$\frac{1}{2}\pi q^2 = \frac{|\langle\Phi|\hat{T}|g\rangle|^2}{|\langle\psi_E|\hat{T}|g\rangle|^2\,\Gamma} \quad (4.30)$$

q caractérise donc le rapport entre les probabilités de transition vers l'état discret (modifié par le continuum) et vers le continuum (non perturbé), et détermine la forme du profil de raie.

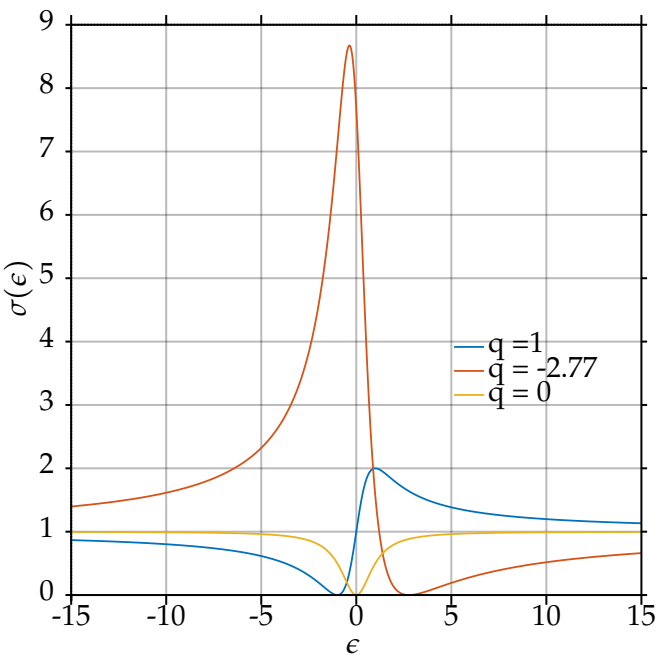

FIGURE 4.4: Allure de la section efficace d'absorption en fonction de l'énergie réduite ϵ pour plusieurs valeurs du paramètre q.

La figure 4.4 présente l'allure de la section efficace d'absorption en fonction de l'énergie réduite ϵ pour plusieurs valeurs de q. Le profil de raie est d'autant plus asymétrique que $|q|$ est grand. Le sens de l'asymétrie est donné par le signe de q. D'après l'expression 4.29, la section efficace est minimale pour $\epsilon = -q$ et maximale pour $\epsilon = 1/q$. Remarquons ici que la position de la résonance ($\epsilon = 0$), ne correspond en général ni au maximum ni au minimum de la section efficace. Le cas particulier $q = 0$ est propre aux résonances de Fano et conduit à un trou dans le spectre d'absorption, parfois appelé "anti-résonance" ou "résonance fenêtre".

4.1.3 Phase de l'amplitude de transition vers une résonance de Fano

En utilisant une normalisation quelque peu différente de celle utilisée pour obtenir l'équation 4.10, la fonction d'onde caractérisant la résonance de Fano peut s'écrire [Jiménez-Galán et al., 2016] :

$$|\Psi_E\rangle = \frac{\epsilon}{\epsilon - i}|\psi_E\rangle + \frac{1}{\pi V_E}\frac{1}{\epsilon - i}|\Phi\rangle \tag{4.31}$$

Ainsi, l'amplitude de transition de l'état fondamental $|g\rangle$ vers $|\Psi_E\rangle$ est

$$M_E^{(1)} = \langle\Psi_E|\hat{T}|g\rangle = \frac{\epsilon}{\epsilon + i}\langle\psi_E|\hat{T}|g\rangle + \frac{1}{\pi V_E^*}\frac{1}{\epsilon + i}\langle\Phi|\hat{T}|g\rangle \tag{4.32}$$

$$= \langle\psi_E|\hat{T}|g\rangle\left(\frac{\epsilon + q}{\epsilon + i}\right) \tag{4.33}$$

$$= \langle\psi_E|\hat{T}|g\rangle \times \mathcal{R}(\epsilon) \tag{4.34}$$

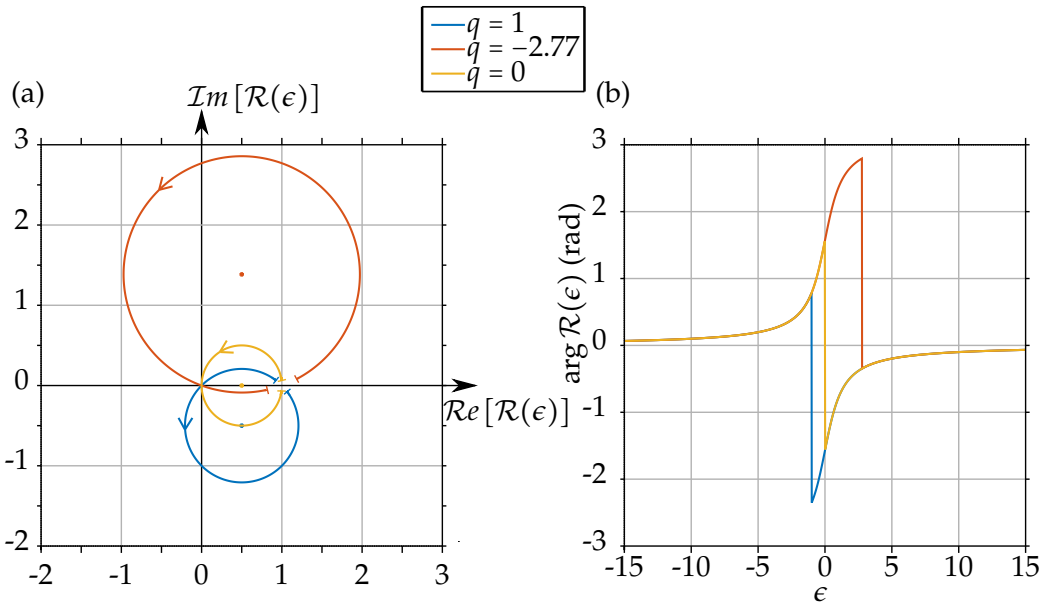

FIGURE 4.5: (a) Trajectoire de $\mathcal{R}(\epsilon)$ dans le plan complexe (l'énergie réduite ϵ variant de -15 à +15). (b) Phase de $\mathcal{R}(\epsilon)$ pour différentes valeurs du paramètre q.

Le module carré de l'expression précédente est évidemment identique à la section efficace de Fano (équation 4.29), mais permet de faire apparaître son interprétation physique :

$$\mathcal{R}(\epsilon) = \frac{\epsilon + q}{\epsilon + i} = 1 + \frac{q - i}{\epsilon + i} \tag{4.35}$$

d'où

$$|\mathcal{R}(\epsilon)|^2 = \left(\underbrace{1}_{\text{Continuum}} + \underbrace{\frac{q^2+1}{1+\epsilon^2}}_{\text{Lorentzienne : État discret}} + \underbrace{\frac{2(q\epsilon - 1)}{1+\epsilon^2}}_{\text{Couplage}} \right) \tag{4.36}$$

Le facteur résonant $\mathcal{R}(\epsilon)$ introduit une phase dans l'amplitude de transition :

$$\boxed{\arg M_E^{(1)} = \arg\mathcal{R}(\epsilon) = \arctan\epsilon - \pi\,\Theta(\epsilon + q) + \frac{\pi}{2}} \tag{4.37}$$

où Θ désigne la fonction de Heaviside. La phase de l'amplitude de transition présente donc un saut de π en $\epsilon = -q$ (figure 4.5(b)). Ce saut de phase n'est pas une discontinuité physique de l'amplitude de transition $M_E^{(1)}$ (qui est une fonction continue de ϵ), mais reflète simplement la discontinuité de la fonction arg à l'origine. En effet, le facteur résonant $\mathcal{R}(\epsilon)$ peut être représenté sous la forme d'un cercle dans le plan complexe :

$$\mathcal{R}(\epsilon) = \frac{1 - iq}{2} + \frac{1 + iq}{2}\,\frac{\epsilon - i}{\epsilon + i} \tag{4.38}$$

$\mathcal{R}(\epsilon)$ est un cercle de centre $\left(\frac{1}{2}; -\frac{q}{2}\right)$ et de rayon $\frac{\sqrt{1+q^2}}{2}$ (figure 4.5(a)). Il intercepte l'origine en $\epsilon = -q$.

4.2 Interaction entre un état discret et plusieurs continua

Cette situation se rencontre lorsque plusieurs voies d'ionisation sont possibles, par exemple l'ionisation d'un électron p peut conduire à l'émission d'un électron dans les continua s ou d. Un état discret d'énergie supérieure au potentiel d'ionisation du système peut alors être couplé différemment aux deux continua.
Les fonctions d'onde des continua sont notées $|\psi_{E'}\rangle$ et $|\chi_{E'}\rangle$ et sont orthogonales. Le système est caractérisé par les équations suivantes :

$$\langle\varphi|\,\hat{H}_0\,|\varphi\rangle = E_\varphi \tag{4.39}$$
$$\langle\psi_{E'}|\,\hat{H}_0\,|\psi_{E''}\rangle = E'\delta(E''-E') \tag{4.40}$$
$$\langle\chi_{E'}|\,\hat{H}_0\,|\chi_{E''}\rangle = E'\delta(E''-E') \tag{4.41}$$
$$\langle\psi_{E'}|\,\hat{H}_0\,|\varphi\rangle = V_{E'} \tag{4.42}$$
$$\langle\chi_{E'}|\,\hat{H}_0\,|\varphi\rangle = W_{E'} \tag{4.43}$$
$$\langle\psi_{E'}|\,\hat{H}_0\,|\chi_{E''}\rangle = 0 \tag{4.44}$$

Les fonctions propres sont cherchées sous la forme

$$|\Psi_E\rangle = a_E\,|\varphi\rangle + \int b_{E'}\,|\psi_{E'}\rangle\,\mathrm{d}E' + \int c_{E'}\,|\chi_{E'}\rangle\,\mathrm{d}E' \tag{4.45}$$

avec a_E, $b_{E'}$ et $c_{E'}$ solutions du système d'équations

$$a_E\,E_\varphi + \int (b_{E'}V^*_{E'} + c_{E'}W^*_{E'})\mathrm{d}E' = E\,a_E \tag{4.46}$$
$$a_E\,V_{E'} + b_{E'}\,E' = E\,b_{E'} \tag{4.47}$$
$$a_E\,W_{E'} + c_{E'}\,E' = E\,c_{E'} \tag{4.48}$$

$V^*_{E'}\times$ 4.47 + $W^*_{E'}\times$ 4.48 donne

$$a_E\left(|V_{E'}|^2 + |W_{E'}|^2\right) + E'\left(V^*_{E'}b_{E'} + W^*_{E'}c_{E'}\right) = E\left(V^*_{E'}b_{E'} + W^*_{E'}c_{E'}\right) \tag{4.49}$$

Tandis que $W_{E'}\times$ 4.47 - $V_{E'}\times$ 4.48 permet d'obtenir

$$E'\left(W_{E'}b_{E'} - V_{E'}c_{E'}\right) = E\left(W_{E'}b_{E'} - V_{E'}c_{E'}\right) \tag{4.50}$$

Ces deux combinaisons linéaires étant orthogonales, 4.46, 4.49 et 4.50 forment un système d'équations équivalent au précédent. On reconnaît dans 4.46 et 4.49 la forme des équations correspondant au cas à un unique continuum (équations 4.5 et 4.6) avec $V_{E'} \leftrightarrow \sqrt{|V_{E'}|^2 + |W_{E'}|^2}$ et $V^*_{E'}b_{E'} \leftrightarrow V^*_{E'}b_{E'} + W^*_{E'}c_{E'}$.
4.50 ne dépend pas de a_E, donc pas de l'état discret et sa solution est simplement

$$W_{E'}b_{E'} - V_{E'}c_{E'} = \delta(E-E') \tag{4.51}$$

Ainsi, le cas de l'interaction d'un état discret avec plusieurs continua se ramène facilement au cas de l'interaction avec un continuum "interactif" (traité au paragraphe 4.1) et un continuum "non interactif" (contribuant seulement au fond), avec

$$|\psi^{int}_{E'}\rangle = \frac{V^*_{E'}}{\sqrt{|V_{E'}|^2 + |W_{E'}|^2}}\,|\psi_{E'}\rangle + \frac{W^*_{E'}}{\sqrt{|V_{E'}|^2 + |W_{E'}|^2}}\,|\chi_{E'}\rangle \tag{4.52}$$
$$|\psi^{non\ int}_{E'}\rangle = \frac{W_{E'}}{\sqrt{|V_{E'}|^2 + |W_{E'}|^2}}\,|\psi_{E'}\rangle - \frac{V_{E'}}{\sqrt{|V_{E'}|^2 + |W_{E'}|^2}}\,|\chi_{E'}\rangle \tag{4.53}$$

La section efficace d'absorption s'écrit alors :

$$\sigma = \sigma_a \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} + \sigma_b \tag{4.54}$$

où σ_a et σ_b sont respectivement les sections efficaces d'absorption directes depuis l'état fondamental vers les continua interactif et on interactif. L'indice de corrélation ρ^2, défini par

$$\rho^2 = \frac{\sigma_a}{\sigma_a + \sigma_b} \tag{4.55}$$

est également rencontré dans la littérature [Fano et Cooper, 1965].

4.3 Dynamique de l'auto-ionisation : État de l'art

La dynamique de l'auto-ionisation a d'abord été caractérisée par la mesure des largeurs de raie Γ en spectroscopie, donnant accès à la durée de vie $\tau = \hbar/\Gamma$. Le tableau 4.1 résume les paramètres caractérisant quelques résonances de Fano dans les gaz rares qui seront étudiées dans ce manuscrit. Leur largeur typique est la dizaine de milliélectronvolts, soit une durée de vie de quelques dizaines de femtosecondes. Ainsi, la question de la mesure "en temps réel" de la dynamique d'auto-ionisation ne s'est posée qu'à partir du moment où des sources de lumière ultra-brèves dans cette gamme d'énergie ont été développées, c'est-à-dire avec les débuts de la physique attoseconde.

Résonance	E_R (eV)	q	Γ (meV)	τ (fs)	ρ^2	Référence
He $2s2p$	60.147	-2.77	36	17	-	[Domke et al., 1996]
He $sp3^+$	63.66	-2.58	8	82	-	[Domke et al., 1996]
Ne $2s2p^63p$	45.54	-1.58	16	41	0.75	[Schulz et al., 1996]
Ar $3s3p^64p$	26.606	-0.28	80	8	0.84	[Berrah et al., 1996]

TABLEAU 4.1: Energie E_R, paramètre d'asymétrie q, largeur spectrale Γ et durée de vie τ de plusieurs résonances de Fano étudiées dans ce manuscrit.

En 2002, [Drescher et al., 2002] s'intéressent à la dynamique d'un autre processus de désexcitation électronique : la relaxation Auger. Une impulsion attoseconde unique centrée à 97 eV photoionise le krypton en couche interne puis un électron de valence comble la lacune tandis qu'un autre électron de valence est éjecté pour assurer la conservation d'énergie, électron appelé "Auger" [Auger, 1925]. Sous l'influence d'une seconde impulsion IR brève et intense, les électrons Auger sont redistribués dans des bandes latérales. L'évolution temporelle du signal des bandes latérales permet d'obtenir une estimation de la durée de vie de la lacune, tout à fait comparable à la valeur obtenue grâce à la largeur de raie. Par la suite, [Zhao et Lin, 2005] étudient théoriquement la possibilité de mesurer directement dans le domaine temporel les durées de vie d'états auto-ionisants par la même méthode.

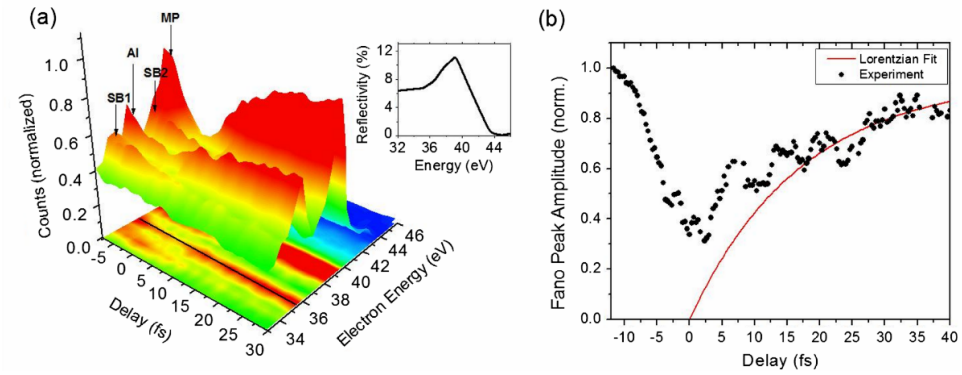

FIGURE 4.6: Détermination directe de la durée de vie de la résonance $2s2p$ de l'hélium par streaking attoseconde. (a) Spectre d'électrons en fonction du délai XUV-IR. La résonance d'auto-ionisation (AI) ainsi que les bandes latérales dues à l'émission/absorption d'un photon IR (SB1, SB2) sont indiquées par des flèches. (b) Signal d'électrons à l'énergie de la résonance en fonction du temps et ajustement exponentiel avec τ = 17 fs. Extrait de [Gilbertson et al., 2010].

La première mesure directe de la durée de vie de la résonance de Fano $2s2p$ de l'hélium avec cette technique [1] est effectuée quelques années plus tard dans le groupe de Z. Chang [Gilbertson et al., 2010]. La figure 4.6 montre le spectre d'électrons en fonction du délai entre une impulsion attoseconde unique et une impulsion IR de 9 fs. Conformément aux prédictions de [Zhao et Lin, 2005], des bandes latérales sont observées de part et d'autre de la résonance lorsque les deux impulsions sont simultanées. Le signal total d'électrons au voisinage de la résonance est asymétrique autour de $\Delta t = 0$. Son évolution pour $\Delta t > 0$ (IR après XUV) est en très bon accord avec l'ajustement exponentiel de durée de vie τ = 17 fs (voir tableau 4.1).

Le groupe de Zenghu Chang a également mesuré la durée de vie de la résonance d'auto-ionisation $3s3p^6 4p$ de l'argon grâce à la méthode d'absorption transitoire attoseconde [Wang et al., 2010]. Les auteurs mesurent le spectre d'absorption de l'argon en fonction du délai entre une impulsion XUV attoseconde unique et une impulsion IR de 6-8 fs. L'impulsion IR couple les résonances avec le continuum de l'argon, ce qui modifie le spectre d'absorption. La durée de vie est obtenue en effectuant un ajustement exponentiel de l'évolution temporelle du spectre au voisinage de la résonance. La valeur obtenue (τ = 8,2 fs, figure 4.7) est en excellent accord avec les données spectroscopiques du tableau 4.1.

Cependant, la seule mesure de la durée de vie de la résonance ne permet pas de caractériser entièrement la dynamique électronique qui a lieu lors de l'auto-ionisation. En effet, la transformée de Fourier d'une décroissance exponentielle dans le temps est un profil de raie Lorentzien, très différent de l'asymétrie caractéristique des résonances de Fano. Cette asymétrie est directement reliée à l'interférence entre les chemins direct et résonant qui se produit, comme nous allons le voir, aux premiers

1. Gilbertson *et al.* utilisent directement le signal de l'état auto-ionisant et non pas des bandes latérales, mais le dispositif expérimental est similaire.

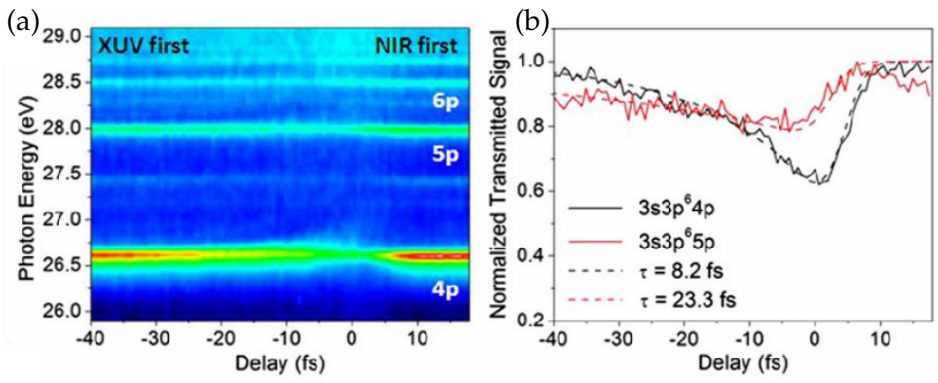

FIGURE 4.7: Détermination directe de la durée de vie de la résonance $3s3p^6 4p$ de l'argon par absorption transitoire attoseconde. (a) Spectre XUV transmis à travers une cellule d'argon en fonction du délai entre l'impulsion attoseconde unique et une impulsion IR ultra-brève. (b) Signal transmis au voisinage des résonances d'auto-ionisation (trait plein) et ajustement avec la convolution d'une gaussienne et d'une décroissance exponentielle de durée de vie indiquée dans la légende (pointillés). Adapté de [Wang et al., 2010].

instants de l'ionisation. En 2005, [Wickenhauser et al., 2005] s'intéressent théoriquement à la dynamique complète de la construction de la résonance de Fano. L'interaction d'une résonance de Fano (décrite par le modèle présenté au paragraphe 4.1) avec une impulsion XUV de durée inférieure à la durée de vie de la résonance ($\tau_X < \tau_r$) est étudiée par la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Les auteurs calculent l'expression de la probabilité d'ionisation $P(E,t) = |\langle E|\Psi(t)\rangle|^2$ dépendant de l'énergie et du temps. L'expression analytique obtenue pour l'amplitude d'ionisation$\langle E|\Psi(t)\rangle$ (équation (11) de [Wickenhauser et al., 2005]) est à rapprocher de l'expression de la section efficace 4.36. En effet, elle contient trois termes : l'excitation directe de l'état fondamental vers le continuum en l'absence de résonance, la transition indirecte vers le continuum *via* la résonance, et un terme de couplage. $P(E,t)$ représente la construction du profil de raie au cours du temps, et est reproduit figure 4.8. Pour $t \leq \tau_r$, le spectre large reflète la durée ultra-brève de l'impulsion de pompe τ_X, seule l'excitation directe contribuant au spectre. Lorsque t augmente, l'état résonant peuplé par l'excitation XUV commence à se "vider" dans le continuum par interaction de configuration. Les interférences entre ce chemin résonant et le chemin direct modifient le spectre d'absorption, qui converge pour $t \to +\infty$ vers le profil de raie de la résonance.

L'observation résulue en temps de la dynamique complète d'auto-ionisation requiert donc la mesure des électrons émis dès les premiers instants de l'ionisation afin de résoudre le processus direct et les interférences avec le chemin indirect. Étant donnée l'échelle ultra-rapide (attoseconde) de cette dynamique initiale, elle est très difficile à observer "en temps réel" (et ne l'avait pas été jusqu'au début de ma thèse, soit 10 ans après les prédictions de Wickenhauser *et al*). Nous avons choisi une autre approche, inspirée de l'optique ultra-rapide, qui a été de mesurer dans le domaine spectral l'amplitude et la phase de la transition résonante. L'accès à la phase de

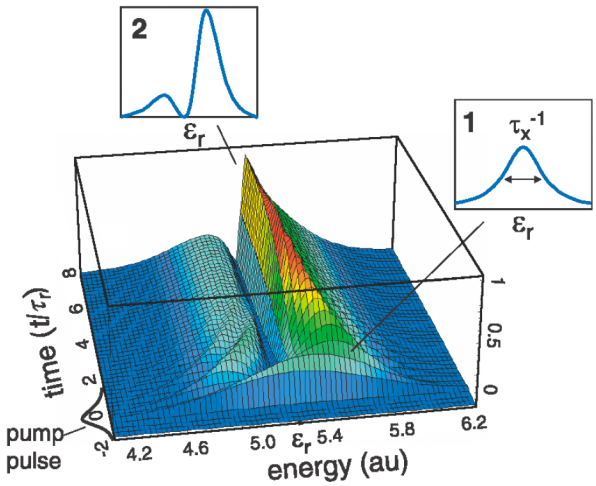

FIGURE 4.8: Représentation temporo-spectrale de la probabilité d'ionisation $P(E,t)$: calcul de la construction du profil de Fano au cours du temps. (1) Spectre pour $t \leq \tau_r$ répliquant le spectre de l'impulsion de pompe. (2) Spectre pour $t \to +\infty$ correspondant au profil de raie ($q = 1$). Extrait de [Wickenhauser et al., 2005].

diffusion est en effet devenue possible grâce à la technique RABBIT, comme nous l'avons vu au chapitre 3. L'utilisation de la transformée de Fourier permet ensuite le passage dans le domaine temporel.

CHAPITRE 5

TRANSITIONS RÉSONANTES À DEUX PHOTONS

Dans la mesure de la section efficace d'absorption au voisinage d'une résonance de Fano (équation 4.29), l'information sur la phase de la transition est perdue. Nous avons vu précédemment que l'interférométrie RABBIT est une technique utilisée pour mesurer les phases d'éléments de transition à deux photons, que l'on peut interpréter en termes de phases d'éléments de transition à un photon dans le cas d'un continuum "lisse", c'est-à-dire sans structure. Dans quelle mesure cette méthode s'applique-t-elle lorsque l'on souhaite mesurer la phase d'une transition vers une résonance de Fano ? Dans ce chapitre nous nous appuierons sur les travaux du groupe de Fernando Martín [Jiménez-Galán et al., 2014], [Jiménez-Galán et al., 2016], [Argenti et al., 2017].

5.1 Amplitude de transition à deux photons

Il s'agit de combiner l'approche du chapitre 3 avec le modèle de Fano présenté au chapitre 4. Ainsi, on réécrit l'équation 3.36 :

$$M_{\vec{k}}^{(2)} = \frac{1}{i}\,\mathcal{E}_\Omega \mathcal{E}_\omega \lim_{\alpha\to 0^+} \sum\!\!\!\!\!\!\int_\nu \frac{\langle \vec{k}|\, z\, |\nu\rangle \langle \nu|\, z\, |g\rangle}{E_g + \Omega - E_\nu + i\alpha} \tag{5.1}$$

Ici l'état intermédiaire $|\nu\rangle$ n'est pas une fonction du continuum mais un état auto-ionisant

$$|\nu\rangle = |\Psi_E\rangle = \frac{\epsilon}{\epsilon - i}\,|\psi_E\rangle + \frac{1}{\pi V_E}\frac{1}{\epsilon - i}\,|\Phi\rangle \tag{5.2}$$

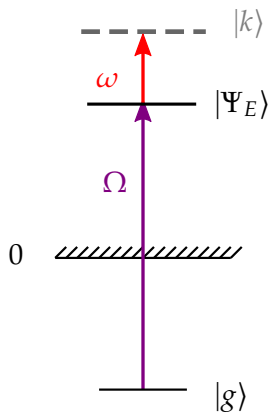

FIGURE 5.1: Ionisation à deux photons XUV-IR depuis l'état initial vers un état du continuum *via* une résonance d'auto-ionisation.

De la même manière qu'au chapitre 3, on ne s'intéresse qu'à la contribution des états intermédiaires du continuum, soit

$$M^{(2)}_{\vec{k},\text{Fano}} \approx \frac{1}{i}\,\mathcal{E}_\Omega \mathcal{E}_\omega \lim_{\alpha\to 0^+} \int \mathrm{d}E \frac{\langle \vec{k}|\, z\, |\Psi_E\rangle \langle \Psi_E|\, z\, |g\rangle}{E_g + \Omega - E + i\alpha} \tag{5.3}$$

D'après l'équation 4.33,

$$M^{(2)}_{\vec{k},\text{Fano}} \approx \frac{1}{i}\,\mathcal{E}_\Omega \mathcal{E}_\omega \lim_{\alpha\to 0^+} \int \mathrm{d}E \frac{\langle \vec{k}|\, z\, |\Psi_E\rangle}{E_g + \Omega - E + i\alpha} \times \left(\frac{\epsilon + q}{\epsilon + i}\right) \langle \psi_E|\, z\, |g\rangle \tag{5.4}$$

En insérant l'expression de $|\Psi_E\rangle$ puis en effectuant les intégrations sur les contours adéquats [Jiménez-Galán et al., 2016], on montre que pour la transition où le photon Ω est absorbé en premier (cas (a) de la figure 3.3), si la durée des impulsions correspondantes est plus longue que la durée de vie de la résonance, on a :

$$M^{(2)}_{\vec{k},\text{Fano}} \approx -\frac{1}{i}\,\mathcal{E}_\Omega \mathcal{E}_\omega \frac{\langle \vec{k}|\, z\, |\psi_E\rangle \langle \psi_E|\, z\, |g\rangle}{\omega} \times \frac{\epsilon + q(1-\gamma) + i\gamma}{\epsilon + i} \tag{5.5}$$

où l'on introduit le paramètre γ tel que :

$$\gamma = \frac{\langle \vec{k}|\, z\, |\varphi\rangle}{\langle \vec{k}|\, z\, |\psi_E\rangle\, V_E/\omega} \tag{5.6}$$

γ mesure le rapport des deux transitions entre la résonance et le continuum final : la transition directe entre l'état lié et le continuum $\langle \vec{k}|\, z\, |\varphi\rangle$, et la transition indirecte passant par le continuum intermédiaire faisant intervenir le couplage entre l'état lié $|\varphi\rangle$ et $|\psi_E\rangle$ puis la transition radiative entre $|\psi_E\rangle$ et $|\vec{k}\rangle$, $\langle \vec{k}|\, z\, |\psi_E\rangle\, V_E/\omega$.

L'expression 5.5 est très similaire à l'équation 4.33. On peut introduire un paramètre q effectif complexe

$$q_{\text{eff}} = q(1-\gamma) + i\gamma \tag{5.7}$$

ainsi qu'un facteur résonant effectif

$$\begin{aligned}
\mathcal{R}_{\text{eff}}(\epsilon) &= \frac{\epsilon + q_{\text{eff}}}{\epsilon + i} && (5.8)\\
&= \gamma + (1-\gamma)\frac{\epsilon + q}{\epsilon + i} && (5.9)\\
&= \gamma + (1-\gamma) \times \mathcal{R}(\epsilon) && (5.10)
\end{aligned}$$

$\mathcal{R}_{\text{eff}}(\epsilon)$ décrit toujours un cercle dans le plan complexe, mais multiplié par $1-\gamma$ et décalé de γ sur l'axe des réels (figure 5.2(a)). Ainsi, en général $\mathcal{R}_{\text{eff}}(\epsilon)$ n'intercepte plus l'origine et la variation de phase correspondante est différente. On retrouve le cas de $\mathcal{R}(\epsilon)$ uniquement pour $\gamma = 0$, c'est-à-dire si l'état discret n'est pas couplé radiativement au continuum final. Pour $\gamma > 0$, le cercle est contracté et la variation de phase est adoucie par rapport à la transition à un photon. Pour $\gamma < 0$, le cercle est au contraire agrandi et la phase varie alors sur 2π. Enfin, remarquons que γ est proportionnel à ω, ce qui a deux conséquences importantes. D'une part il est de signe opposé pour l'absorption et l'émission du second photon, les variations de phase correspondantes sont alors différentes dans les deux cas. D'autre part l'évolution

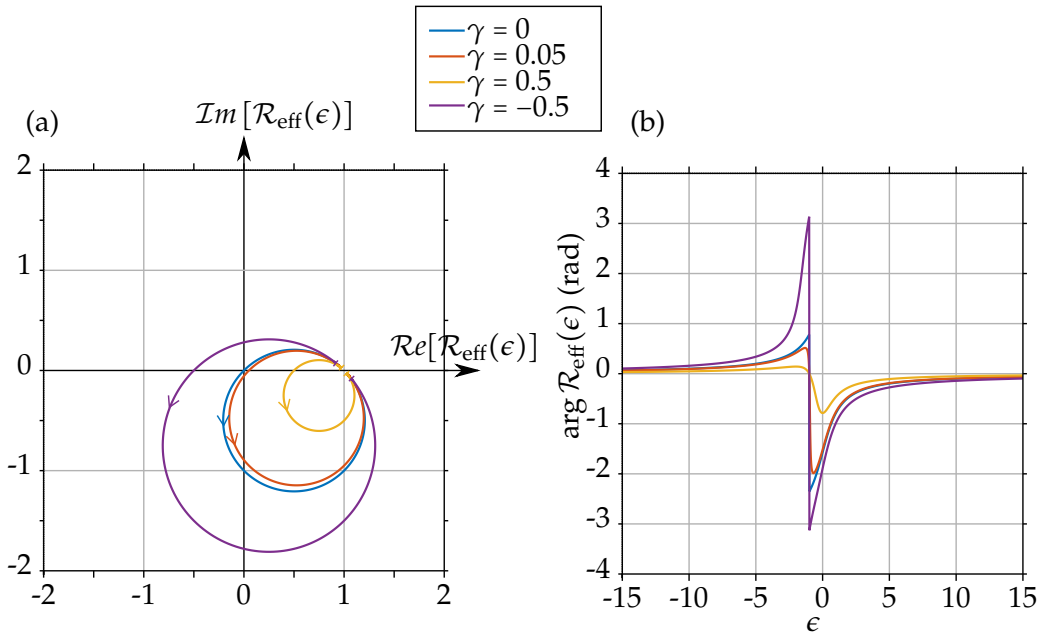

FIGURE 5.2: (a) Trajectoire de $\mathcal{R}_{\text{eff}}(\epsilon)$ dans le plan complexe (ϵ variant de -15 à +15). (b) Phase de $\mathcal{R}_{\text{eff}}(\epsilon)$ pour différentes valeurs du paramètre γ, q étant constant et $q = 1$.

de la phase est a priori différente si le photon d'habillage est à 800 nm ou dans le moyen infrarouge.

Ainsi,

$$M^{(2)}_{\vec{k},\text{Fano}} \approx -\frac{1}{i}\,\mathcal{E}_\Omega \mathcal{E}_\omega \,\frac{\langle \vec{k}|\, z\, |\psi_E\rangle \langle \psi_E|\, z\, |g\rangle}{\omega} \times \mathcal{R}_{\text{eff}}(\epsilon) \tag{5.11}$$

et la phase

$$\arg M^{(2)}_{\vec{k},\text{Fano}} \approx \arg M^{(2)}_{\vec{k}} + \arg[\mathcal{R}_{\text{eff}}(\epsilon)] \tag{5.12}$$

où $M^{(2)}_{\vec{k}}$ est un élément de transition à deux photons impliquant uniquement des états du continuum, calculé au chapitre 3.

L'interférométrie RABBIT mesurant une différence de phase entre deux chemins quantiques, si l'on choisit un chemin de référence ne passant par aucune résonance intermédiaire, le RABBIT donne accès à $\arg[\mathcal{R}_{\text{eff}}(\epsilon)]$. Si de plus l'état lié est faiblement couplé au continuum final ($\gamma \approx 0$), alors $\mathcal{R}_{\text{eff}}(\epsilon) \approx \mathcal{R}(\epsilon)$ et on obtient la mesure de la phase de la transition à un photon vers la résonance d'auto-ionisation que l'on cherche.

[Argenti et al., 2017] ont montré que l'interprétation en termes de délais de Wigner n'est plus valable dans ce cas, mais la donnée des variations spectrales de la phase de l'élément de transition est bien plus riche qu'une simple valeur de délai, et permet d'accéder à toute la dynamique de l'auto-ionisation.

Cas de plusieurs continua intermédiaires Nous avons vu au paragraphe 4.2 que lorsque la résonance de Fano est couplée à plusieurs continua, le système se ramène finalement à l'interaction avec un continuum "interactif" et un continuum "non interactif". Ainsi, pour la transition à deux photons, on montre que

$$M^{(2)}_{\vec{k},\text{Fano, multicanaux}} \propto r + \frac{\epsilon + q_{\text{eff}}}{\epsilon + i} \tag{5.13}$$

avec

$$r = \frac{\langle \vec{k}| z |\Psi_E^{\text{non int}}\rangle \langle \Psi_E^{\text{non int}}| z |g\rangle}{\langle \vec{k}| z |\Psi_E^{\text{int}}\rangle \langle \Psi_E^{\text{int}}| z |g\rangle} \tag{5.14}$$

Le terme r exprime la force du couplage dipolaire au continuum final à travers le continuum intermédiaire "non interactif" par rapport à celui passant par le continuum "interactif". Ceci qui revient à déplacer $\mathcal{R}_{\text{eff}}(\epsilon)$ dans le plan complexe d'une quantité r ($r \in \mathbb{C}$). La phase de $M^{(2)}_{\vec{k},\text{Fano, multicanaux}}$ dépend alors des couplages avec les différents continua et est quelconque *a priori* [Jiménez-Galán et al., 2016].

5.2 Cas d'impulsions non monochromatiques

Dans le cas où les impulsions XUV et d'habillage ne sont pas monochromatiques (Jiménez-Galán *et al.* parlent d'impulsions brèves), plusieurs combinaisons d'énergies $\Omega + \omega$ peuvent conduire à la même énergie finale E_f. Ainsi dans un pic satellite de multiples interférences entre transitions à deux photons ont lieu à une énergie identique, et on assiste à un "repliement" de la phase. Dans l'équation 5.3, les amplitudes $\mathcal{E}_\Omega$ et $\mathcal{E}_\omega$ des champs d'ionisation et d'habillage respectivement dépendent de l'énergie et ne peuvent plus être en facteur de l'intégrale. L'élément de transition à deux photons à considérer est désormais [Jiménez-Galán et al., 2016] :

$$M^{(2)}_{\vec{k},\text{Fano, ib}} \approx \frac{1}{i} \lim_{\alpha \to 0^+} \int \mathrm{d}E\, \mathcal{E}_\omega(E_f - E)\mathcal{E}_\Omega(E)\, \frac{\langle \vec{k}| z |\Psi_E\rangle \langle \Psi_E| z |g\rangle}{E_g + \Omega - E + i\alpha} \tag{5.15}$$

Conclusions de la partie II

Dans le chapitre 3 nous avons d'abord introduit le concept de *délai de photo-ionisation* (ou délai de Wigner). À partir de la théorie des collisions, nous avons montré que la diffusion sur un potentiel déphase une fonction d'onde électronique par rapport au cas sans potentiel. Cette quantité est donc extrêmement sensible aux potentiels atomiques et moléculaires. La dérivée spectrale du déphasage peut être interprétée comme un délai, qui est accessible expérimentalement grâce aux techniques de métrologie attoseconde. En effet, nous avons montré que la photo-ionisation à deux photons et deux couleurs XUV-IR (mise en œuvre par exemple dans la technique RABBIT) permet de mesurer ces délais : à partir de la phase de l'oscillation à 2ω des pics satellites, on obtient une approximation des délais de groupe

$$\tau_{\text{RABBIT}} \approx t_e + \tau_W + \tau_{cc} \tag{5.16}$$

où t_e est le délai de groupe des harmoniques (voir partie I), τ_W le délai de Wigner et τ_{cc} un délai introduit par la mesure dû à la transition entre deux états du continuum. Nous avons illustré l'intérêt grandissant de la communauté de la physique attoseconde pour cette thématique en présentant plusieurs résultats-clés de la littérature concernant la mesure de différence de délais de photo-ionisation entre plusieurs canaux dans des atomes et molécules. En particulier, le cas de l'ionisation au voisinage de résonances ou de structures dans le continuum est apparu particulièrement intéressant à étudier.

Dans cet esprit, le chapitre 4 a présenté les résultats de la théorie des états auto-ionisants développée par U. Fano. Ces états sont décrits par le couplage entre un état lié et le continuum adjacent par interaction de configuration. Lorsqu'un système est excité dans une résonance de Fano, deux canaux d'ionisation sont possibles : l'ionisation directe et l'auto-ionisation après excitation transitoire dans l'état lié. Ces deux chemins interfèrent et donnent lieu dans le domaine spectral à un profil de raie asymétrique caractéristique, mesuré par spectroscopie depuis les années 1930. Nous avons établi l'expression de la section efficace et de la phase de transition entre l'état fondamental et un état auto-ionisant. La durée de vie des résonances de Fano, déterminée grâce aux largeurs de raie, a longtemps été l'unique grandeur caractéristique accessible dans le domaine temporel. Au début des années 2010 la physique attoseconde a permis de mesurer directement les durées de vies des états auto-ionisants par des méthodes pompe-sonde. Cependant, la dynamique d'auto-ionisation complète, incluant les interactions électroniques entre les deux voies d'ionisation aux tout premiers instants, n'a pas encore été observée.

Enfin, dans le chapitre 5, nous avons montré que la photo-ionisation à deux photons et deux couleurs permet de mesurer la phase de la transition vers un état auto-ionisant. Ainsi, la mesure simultanée de l'amplitude et de la phase spectrales de la transition est possible, ce qui ouvre la voie à l'observation de la dynamique électronique complète au voisinage d'une résonance de Fano. Les parties III et IV présentent les résultats de ce type de mesure et leur interprétation en termes de dynamiques auto-ionisantes dans plusieurs atomes de gaz rares.

Troisième partie

Dynamiques d'auto-ionisation dans l'hélium

INTRODUCTION

Cette partie s'intéresse à la dynamique d'auto-ionisation de l'hélium *via* les états se trouvant sous le seuil $N = 2$ de He^+. Ces états auto-ionisants ont la particularité d'être doublement excités. Leur observation par Madden et Codling en 1963 démontra les limitations du modèle des électrons indépendants pour décrire les états doublement excités : pour l'hélium de configuration électronique fondamentale $1s^2$, cette approximation prévoit trois séries d'états convergeant vers le seuil $N = 2$ de He^+, $2snp$, $2pns$ et $2pnd$ accessibles par spectroscopie d'absorption. [Madden et Codling, 1963] ne mesurent qu'une unique série de raies intenses, dont la position en énergie ne correspond pas aux énergies calculées dans les modèles disponibles. En effet, dans l'hélium les états $2s$ et $2p$ sont dégénérés, ainsi les états doublement excités $2snp$ et $2pns$ sont quasiment dégénérés et interagissent pour former des états où les électrons ne sont pas indépendants, notés $spn\pm$ [1] [Cooper et al., 1963]. Les transitions depuis l'état fondamental vers les états $spn+$ sont observées mais pas celles vers les états $spn-$ qui sont quasiment interdites (figure 5.3). Ces mesures ont entraîné un travail théorique considérable pour comprendre les corrélations électroniques et leur rôle dans les états doublement excités [Tanner et al., 2000]. L'hélium est désormais modélisable *ab initio*, ce qui rend l'expérience facilement confrontable à la théorie. Par ailleurs avec le développement de la spectroscopie de photoélectrons à haute résolution sur les sources synchrotrons, de nouvelles séries d'états auto-ionisants de l'hélium ont été mises en évidence, et leurs paramètres E_R, q et Γ ont pu être déterminés avec une grande précision [Madden et Codling, 1965][Morgan et Ederer, 1984][Kossmann et al., 1988][Domke et al., 1996].

Dans cette partie, nous présenterons d'abord au chapitre 6 les résultats des mesures de phase de la transition vers la résonance $2s2p$ effectuées à Saclay par interférométrie RABBIT puis par une nouvelle méthode de RABBIT résolue spectralement ("Rainbow RABBIT"). Ensuite, nous montrerons dans le chapitre 7 comment les mesures de Rainbow RABBIT permettent d'obtenir toute la dynamique d'auto-ionisation, et en particulier la construction du profil de la résonance au cours du temps. Dans un huitième chapitre, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus en implantant la technique Rainbow RABBIT sur la source attoseconde du laboratoire d'Anne L'Huillier à Lund, en particulier l'étude d'une seconde résonance d'auto-ionisation ($sp3^+$) et de l'influence de l'intensité d'habillage sur le profil de raie. Enfin, au chapitre 9 nous comparerons le Rainbow RABBIT et l'absorption

1. La nomenclature des états doublement excités de l'hélium est proposée par Cooper, Fano et Prats en 1963 [Cooper et al., 1963]. Les états auto-ionisants dans la région 60 - 65 eV convergent vers le niveau $n = 2$ de He^+. Les états $2s$ et $2p$ de He^+ étant dégénérés, deux séries d'états doublement excités convergent vers cette limite : $2snp$ et $2pns$, quasi dégénérées, qui interagissent alors pour former des états où les électrons ne sont plus indépendants et que l'on note $|spn\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|2snp\rangle \pm |2pns\rangle\right)$. L'état $2s2p$ appartient à la série "+", et est parfois noté $sp2+$.

transitoire attoseconde pour l'étude des dynamiques d'auto-ionisation.

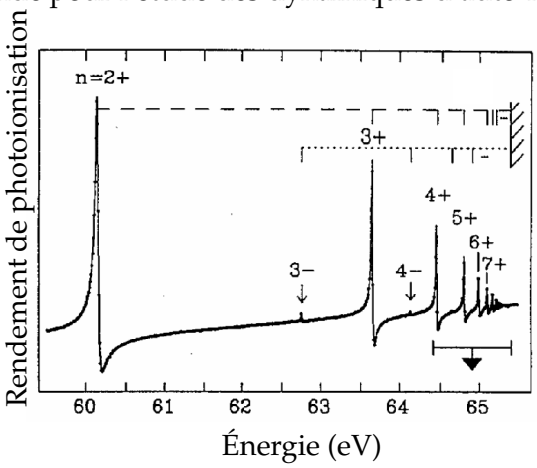

FIGURE 5.3: Rendement de photo-ionisation de l'hélium entre 60 et 65 eV correspondant aux résonances doublement excitées $spn\pm$ convergeant vers le seuil d'ionisation $N = 2$ de He^+ à 65.40 eV. Dans cette partie nous allons nous intéresser à la dynamique d'ionisation au voisinage des résonances $2s2p$ (ici appelée $sp2^+$, voir la note de bas de page précédente) et $sp3^+$, dont les caractéristiques spectroscopiques sont rappelées dans le tableau 4.1. Extrait de [Domke et al., 1996].

CHAPITRE 6

MESURE DE LA PHASE DE LA TRANSITION AU VOISINAGE DE LA RÉSONANCE $2s2p$ PAR RABBIT ET RAINBOW RABBIT

Ce chapitre et le suivant sont basés sur les résultats de l'article II disponible à la fin de ce manuscrit.

6.1 Mesures RABBIT

L'amplificateur paramétrique optique (*Optical Parametric Amplifier*, OPA, voir le principe au paragraphe 2.2.1) installé sur la ligne PLFA [Weber et al., 2015] permet d'accorder la longueur d'onde de génération entre 1200 et 2000 nm (moyen infrarouge, MIR), et de choisir ainsi l'énergie des harmoniques d'ordre élevé. Ainsi, en variant la longueur d'onde du laser entre 1285 et 1305 nm, l'harmonique 63 balaye le voisinage de la résonance auto-ionisante $2s2p$ de l'hélium. Comme nous l'avons discuté au paragraphe 1.4, l'utilisation d'une longueur d'onde dans le MIR nous permet d'atteindre une énergie de photon de 60 eV en générant dans l'argon. Ceci n'est pas possible à 800 nm (voir le calcul à la suite de l'équation 1.9).

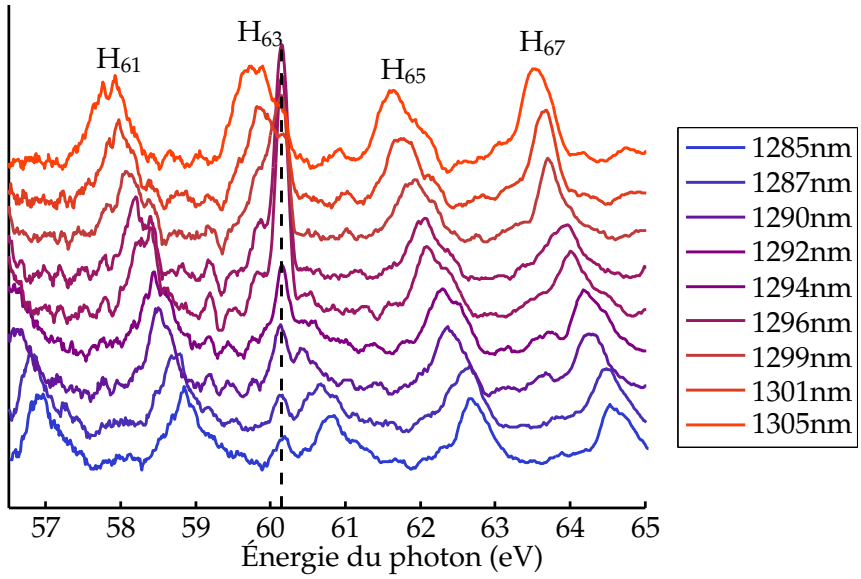

FIGURE 6.1: Spectres de photoélectrons de l'hélium ionisé par les harmoniques 61 à 67 générées dans l'argon par un amplificateur paramétrique optique (OPA) de longueur d'onde variant de 1285 à 1305 nm. Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure visibilité. Les pointillés noirs matérialisent la position de la résonance $2s2p$.

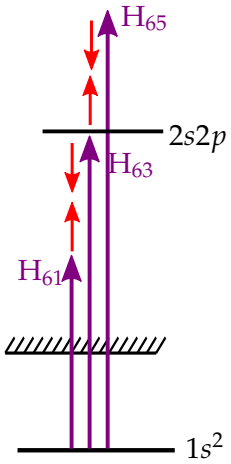

FIGURE 6.2: Principe de l'interférométrie RABBIT résonante. Au voisinage de la résonance $2s2p$ de l'hélium, les pics satellites sont formés par l'interférence entre un chemin quantique résonant et un chemin non résonant servant alors de référence.

Le dispositif expérimental utilisé est identique à celui de la figure 2.7. L'impulsion MIR, d'une durée de ≈ 70 fs, est focalisée avec une lentille f = 400 mm dans une cellule d'argon pour générer les harmoniques d'ordre élevé. Le rayonnement XUV est refocalisé à l'aide d'un miroir torique recouvert d'or dans un jet d'hélium placé dans la zone d'interaction d'un spectromètre d'électrons à temps de vol à bouteille magnétique (voir paragraphe 2.3.1). Les spectres de photoélectrons obtenus pour λ_{OPA} variant de 1285 à 1305 nm sont représentés sur la figure 6.3. Le signal de photoélectrons est proportionnel au produit du spectre harmonique par la section efficace d'absorption de l'hélium. Un signal plus intense, dû à la section efficace plus importante au voisinage de la résonance$2s2p$ [Domke et al., 1996], est identifié vers 60 eV. En changeant la longueur d'onde de génération on modifie la position de l'harmonique 63 par rapport à la résonance.

Une partie du faisceau MIR initial est superposée à l'XUV au point source de la bouteille magnétique. Un spectrogramme RABBIT (voir paragraphe 2.3.2) est enregistré pour chaque longueur d'onde du fondamental (figure 6.6). De part et d'autre de la résonance, les pics satellites sont formés par l'interférence entre un chemin résonant impliquant l'harmonique 63 ± 1 photon MIR, et un chemin non résonant qui sert alors de référence (figure 6.2). On rappelle ici l'expression du signal du pic satellite en fonction du délai entre les impulsions de génération et d'habillage τ, en présence d'une résonance de Fano intermédiaire (paragraphe 3.2.3 et chapitre 5) :

$$\begin{aligned} S_{\mathrm{SB}}(\tau,q) &\propto |M^a|^2 + |M^e|^2 + 2|M^a||M^e| \\ &\times \cos[2\omega\tau + \phi_{\Omega_q} - \phi_{\Omega_{q+2}} + \underbrace{\eta_\lambda(\kappa_q) - \eta_\lambda(\kappa_{q+2}) + \phi_{cc}(\kappa_q) - \phi_{cc}(\kappa_{q+2}) \pm \arg \mathcal{R}_{\mathrm{eff}}}_{\Delta\theta_q^{\mathrm{at}}}] \end{aligned} \tag{6.1}$$

avec $+\arg \mathcal{R}_{\mathrm{eff}}$ si la résonance de Fano se trouve dans le chemin correspondant à l'absorption du photon MIR ou $-\arg \mathcal{R}_{\mathrm{eff}}$ si elle se trouve dans le chemin émettant un photon MIR. $\Delta\theta_q^{\mathrm{at}}$ correspond à la différence de phase entre les deux éléments

de transition à deux photons ("phase atomique"). En sommant spectralement l'intensité de chaque pic satellite, on obtient un signal oscillant à deux fois la fréquence fondamentale (2ω), dont on extrait la phase par transformée de Fourier. La quantité mesurée est donc

$$\bar{\Theta} = \arg_{2\omega}\left[\int \mathrm{d}\tau \mathrm{e}^{i\omega\tau}\left(\int_{\text{largeur SB}} S_{\text{SB}}(\tau,E)\mathrm{d}E\right)\right] \tag{6.2}$$

Pour chaque longueur d'onde de génération, on obtient une courbe similaire à la figure 6.4. Hors résonance, la phase du pic satellite augmente linéairement avec l'ordre à cause du terme $\phi_{\Omega_q} - \phi_{\Omega_{q+2}}$ en suivant la dispersion de délai de groupe intrinsèque au processus de génération associée au chirp atto (voir paragraphe 1.2.1). Lorsque l'harmonique est résonante, on observe des déviations au comportement linéaire, qui sont symétriques pour les pics satellites de part et d'autre de la résonance (dû au ± dans l'expression 6.1) [Chirla, 2011]. Le chirp atto étant dû au processus de génération et dépendant peu de la longueur d'onde du laser fondamental (lorsqu'elle varie de quelques nanomètres comme c'est le cas ici, sinon voir le paragraphe 1.4), on mesure une pente linéaire quasiment identique pour toutes les longueurs d'onde (≈ 20 as/eV ou 0.06 rad/eV). En soustrayant un ajustement de cette pente (pointillés figure 6.4), on obtient la phase $\Delta\bar{\theta}^{\text{at}}$ due uniquement au processus de photo-ionisation à deux photons *via* la résonance. Ici la notation $\Delta\bar{\theta}$ indique que l'on mesure la différence de phase atomique moyennée sur la largeur spectrale du pic satellite (≈ 400 meV, voir la largeur des harmoniques figure 6.1), à l'énergie moyenne de ce dernier. La largeur spectrale mesurée ici est supérieure aux valeurs "usuelles" dans la coupure en générant à 800 nm à cause de la variation en λ^3 du chirp harmonique (paragraphe 1.4).

En appliquant cette procédure à toutes les longueurs d'onde de génération [Kotur et al., 2016], on obtient la variation complète de la phase au voisinage de la résonance (figure 6.5). La phase des pics satellites varie de près de 0.5 rad lorsque l'énergie de l'harmonique varie de 0.5 eV autour de la résonance d'auto-ionisation. Les évolutions sont symétriques dans les pics satellites SB_{62} et SB_{64} en raison du signe + ou - dans l'équation 6.1 évoqué précédemment. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les calculs du groupe de F. Martín, dont le principe est basé sur la théorie présentée au chapitre 5, plus la prise en compte des durées des impulsions XUV et MIR et de la résolution du spectromètre d'électrons [Jiménez-Galán et al., 2016].

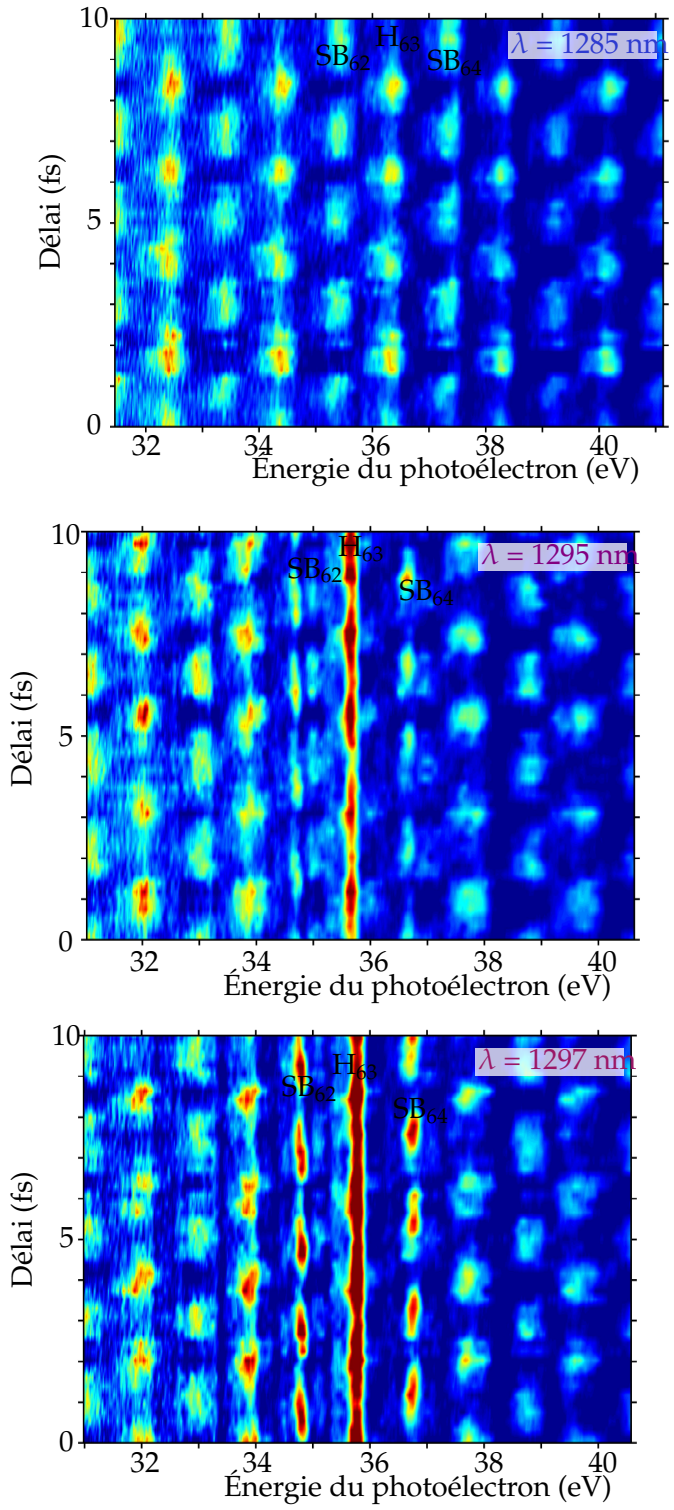

FIGURE 6.3: Spectrogrammes RABBIT mesurés dans l'hélium pour plusieurs longueurs d'onde de génération (et d'habillage). À chaque pas de délai le spectre est normalisé par le signal total d'électrons. La résonance de Fano $2s2p$ se situe à 60.15 - 24.56 = 35.59 eV et est de plus en plus visible à mesure que l'énergie de l'harmonique 63 se rapproche de l'énergie de la résonance. Elle est élargie spectralement par la résolution du spectromètre (≈ 200 meV à cette énergie).

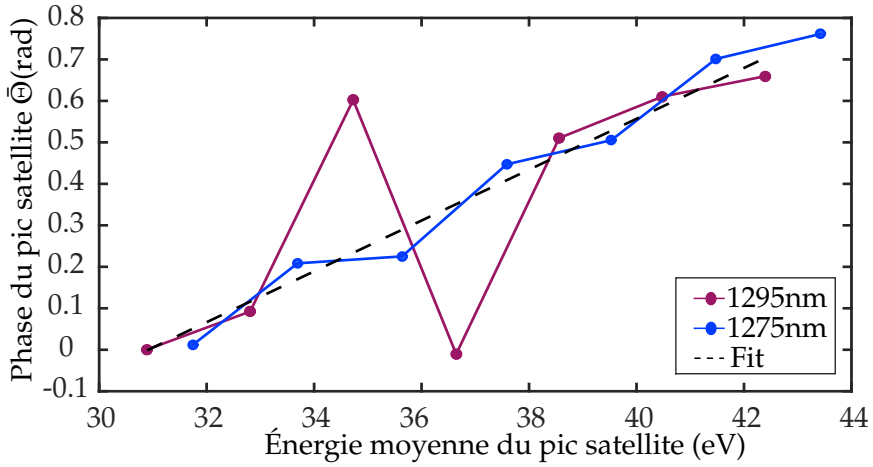

FIGURE 6.4: Phase des pics satellites intégrés spectralement pour deux longueurs d'onde de génération. Quand l'harmonique 63 n'est pas résonante (λ = 1275 nm), la phase est une fonction linéaire croissante de l'énergie, signature de la dispersion de délai de groupe intrinsèque aux harmoniques (chirp atto, paragraphe 1.2.1). Cette phase linéaire dépend peu de l'énergie du laser fondamental dans la gamme de longueurs d'onde explorées. Lorsque H_{63} est résonante, des déviations du comportement linéaire apparaissent de manière symétrique pour les pics satellites au-dessous et au-dessus de l'harmonique résonante.

6.2 Mesures Rainbow RABBIT

L'intégration spectrale du signal de photoélectrons sur toute la largeur du pic satellite est généralement effectuée pour obtenir un meilleur rapport signal sur bruit. Cependant, cette intégration, apparaissant dans l'expression de la phase extraite 6.2, n'est pas satisfaisante lorsque l'on cherche des variations de phase autour de résonances dont la largeur est très inférieure à la largeur d'un pic satellite. En effet, la quantité 6.2 se rapproche plutôt d'une phase moyennée sur la largeur spectrale et pondérée par l'intensité [Gruson, 2015] que de la phase de la transition résonante.

Lorsque l'on regarde attentivement les spectrogrammes RABBIT, on remarque que le signal des pics satellites résonants présente une structure spectrale (figures 6.3 et 6.6, zoom). Le profil de la résonance est transféré sur les pics satellites voisins et donne lieu à deux composantes spectrales qui oscillent à la fréquence 2ω mais ne sont pas en phase. Au lieu de sommer spectralement le signal du pic satellite, nous avons analysé les oscillations à 2ω à chaque énergie de photoélectrons à l'intérieur du pic satellite. Ceci correspond à effectuer une analyse RABBIT résolue spectralement, méthode que nous avons appelée *Rainbow* RABBIT. On obtient ainsi toute la variation spectrale de la phase autour de la résonance dans un seul spectrogramme.

$$\Theta(E) = \arg_{2\omega}\left[\int \mathrm{d}\tau e^{i\omega\tau} S_{\mathrm{SB}}(\tau,E)\right] \tag{6.3}$$

La même analyse permet d'obtenir également les variations de l'amplitude à 2ω

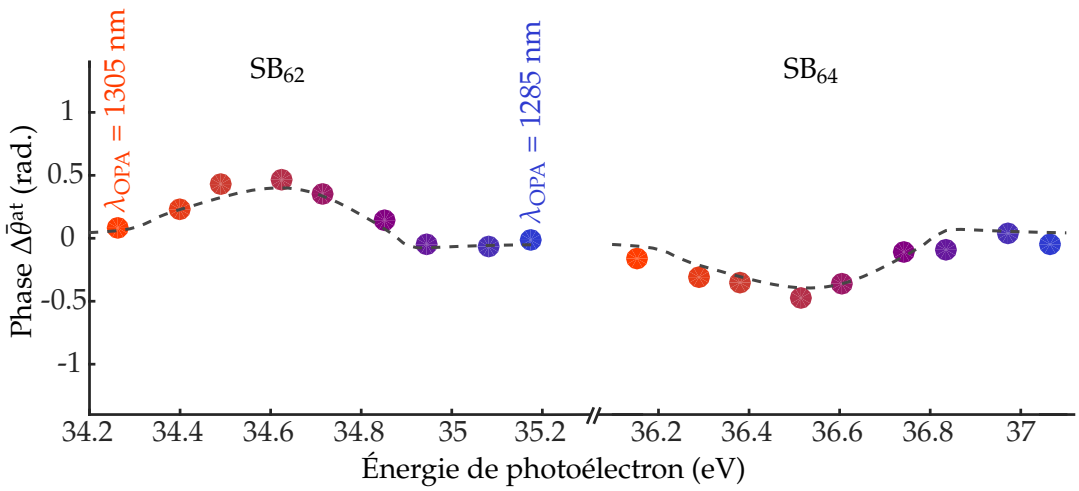

FIGURE 6.5: RABBIT. Différence de phase atomique $\Delta\bar{\theta}^{at}$ expérimentale des pics satellites SB_{62} et SB_{64} intégrés spectralement extraite dans les spectrogrammes RABBIT effectués à différentes longueurs d'onde (points colorés, les couleurs correspondent à la légende de la figure 6.1), et calculée théoriquement (pointillés gris). L'axe d'énergie correspond à l'énergie centrale du pic satellite dans chaque spectrogramme.

résolues spectralement.

Les résultats obtenus en appliquant l'analyse Rainbow RABBIT au spectrogramme enregistré avec une longueur d'onde de génération de 1295 nm sont présentés figure 6.7. Les amplitudes des pics satellites résonants dupliquent la forme du pic harmonique résonant, avec une double structure correspondant au produit du spectre gaussien d'excitation par le profil de Fano de la section efficace de photoionisation. L'évolution de la phase est toujours symétrique pour les deux pics satellites résonants mais cette fois la phase varie de ≈ 1 rad sur 200 meV. Plus précisément, la phase augmente régulièrement de 1 rad puis s'effondre de 1.5 rad à la position du minimum d'amplitude. C'est ce saut de phase qui est responsable du déphasage des oscillations des deux sous-structures observées sur la figure 6.6. En comparaison, l'amplitude du pic satellite non résonant SB_{66} reproduit le spectre gaussien des harmoniques, et sa phase est relativement plate.

6.3 Comparaison du RABBIT et du Rainbow RABBIT

Les avantages du Rainbow RABBIT sont la simplicité, la robustesse et la haute résolution.

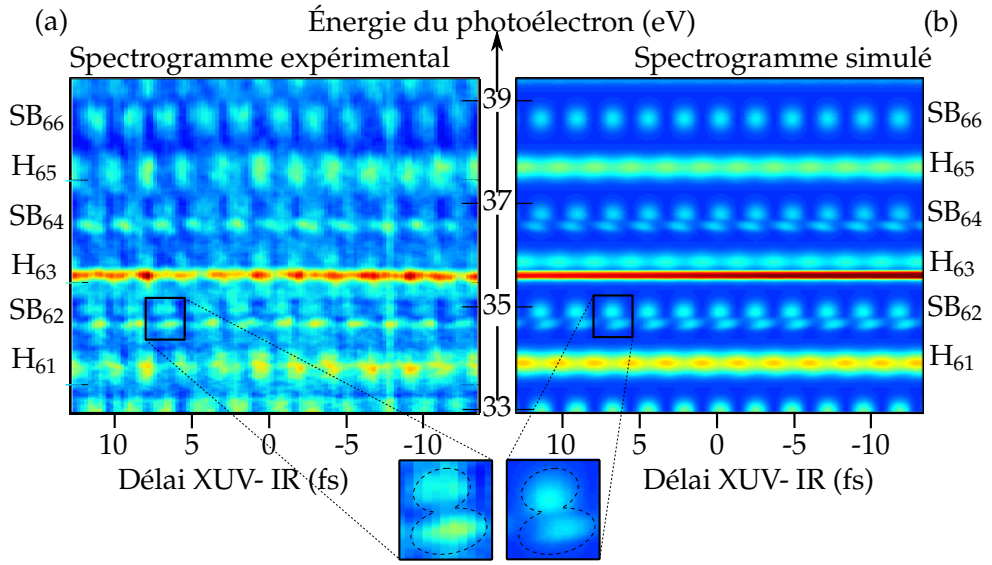

FIGURE 6.6: Spectrogramme expérimental (a) et théorique (b) pour une longueur d'onde de génération de 1295 nm. L'harmonique 63 est résonante avec l'état autoionisant $2s2p$. Un zoom sur une oscillation du pic satellite SB_{62} montre la structure due à la résonance et le déphasage des deux composantes spectrales observées. Le pic satellite SB_{66}, non résonant, ne présente pas cette structure.

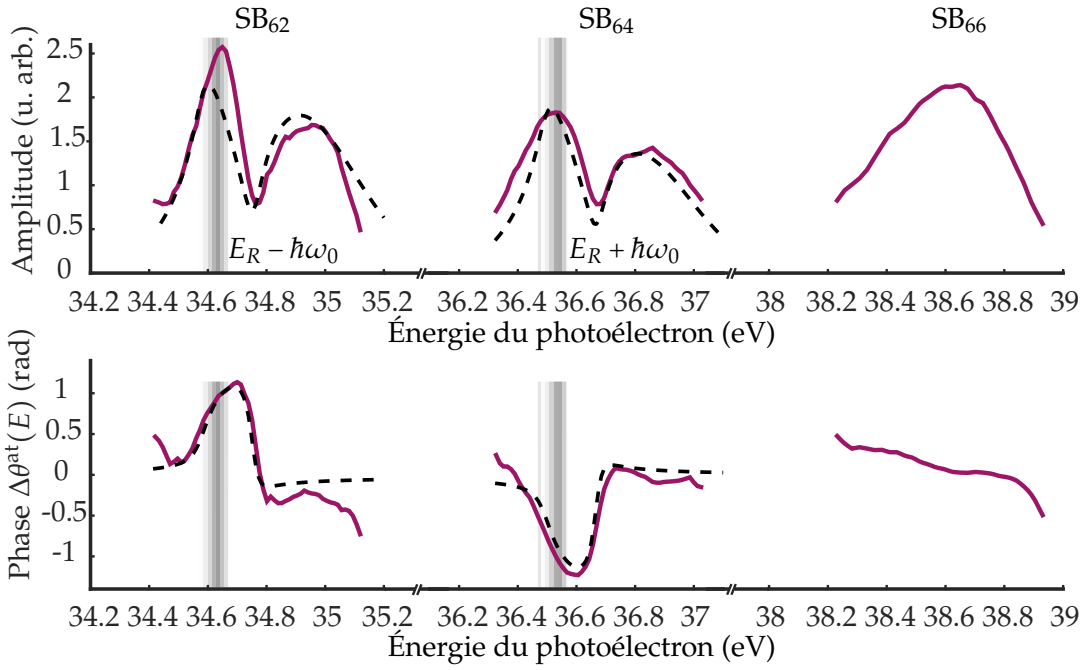

FIGURE 6.7: Rainbow RABBIT. Amplitude (haut) et phase (bas) spectrales de la composante à 2ω des pics satellites, issues de l'expérience (traits pleins violets) et simulées (pointillés noirs) pour les deux pics satellites résonants SB_{62} et SB_{64} et un pic satellite non résonant SB_{66}. L'origine des phases est à zéro après soustraction de la composante linéaire due au délai de groupe des harmoniques (voir figure 6.4). La position de la résonance ± l'énergie d'un photon MIR d'habillage est matérialisée par le trait vertical gris.

Si la largeur spectrale de l'harmonique est suffisante pour couvrir toute la largeur de la résonance, la variation complète de la phase est ici simplement obtenue en un **unique** spectrogramme enregistré à une longueur d'onde résonante. La quantité mesurée correspond aux réelles variations spectrales de la phase et non à une valeur moyennée sur la largeur du pic satellite.

Nous avons appliqué l'analyse Rainbow RABBIT aux spectrogrammes mesurées pour différentes longueurs d'onde de génération. Les résultats pour cinq différentes longueurs d'onde sont indiquées sur la figure 6.8. La même variation de phase est mesurée à la position de la résonance. La phase du pic satellite dépend uniquement de son énergie relativement à la résonance [1]. En dehors de la résonance, la phase du pic satellite est plate, ce qui montre que la différence de phase harmonique $\phi_{\Omega_q}(E) - \phi_{\Omega_{q+2}}(E)$ varie peu avec l'énergie. Ceci a des implications que nous verrons au chapitre 7.

Enfin, dans le Rainbow RABBIT, la **résolution spectrale** est déterminée par la fonction d'appareil du spectromètre à électrons utilisé. Ici la résolution du spectromètre au voisinage de la résonance est de $\approx$ 200 meV, ce qui conduit à un élargissement spectral de la résonance (de largeur naturelle Γ = 17 meV, voir tableau 4.1) dans les résultats de la figure 6.7. Dans les expériences présentées ici, un potentiel retard de 26 V était appliqué aux électrons, soit une énergie cinétique de l'ordre de 10 eV pour les photoélectrons au voisinage de la résonance. Les pics satellites de plus basse énergie que la résonance étaient nécessaire pour déterminer précisément le chirp atto dans l'analyse RABBIT. Cependant, en ajoutant plus de potentiel retard il aurait été possible de décaler les pics satellites résonants à plus basse énergie cinétique et ainsi augmenter la résolution spectrale. Par ailleurs nous verrons au chapitre 8 comment s'affranchir numériquement de la réponse du spectromètre.

1. Remarquons ici que les variations de phase et d'amplitude bien visibles et induits par la résonance peuvent être un moyen de contrôler le paquet d'onde électronique en modifiant l'énergie de l'harmonique 63.

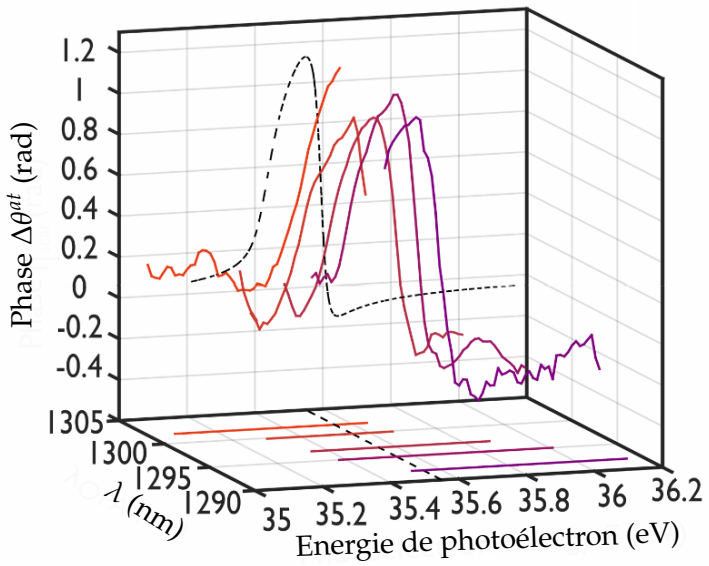

FIGURE 6.8: Variation de phase $\Delta\theta^{at}$ mesurée dans le pic satellite SB_{62} pour différentes longueurs d'onde du fondamental. Les couleurs correspondent à la légende de la figure 6.1. Le contenu spectral de H_{63} est indiqué pour chaque longueur d'onde par une ligne au bas de la figure. La courbe de phase théorique est reproduite en arrière plan (noir). La position en énergie de la résonance $2s2p$ est indiquée par des pointillés noirs en bas de la figure.

CHAPITRE 7

RECONSTRUCTION DE LA DYNAMIQUE D'AUTO-IONISATION

7.1 Paquet d'onde électronique dans le domaine spectral

7.1.1 Paquet d'onde à deux photons

Pour simplifier la discussion, considérons uniquement le pic satellite SB_{64}. On réécrit l'équation 6.1 en explicitant le cas de SB_{64} et la dépendance en énergie (cas "Rainbow") :

$$S_{SB_{64}}(\tau,E) \propto \left|M^{63+1}(E)\right|^2 + \left|M^{65-1}(E)\right|^2 + 2\left|M^{63+1}(E)\right|\left|M^{65-1}(E)\right| \times \cos[2\omega\tau + \phi_{\Omega_{65}}(E) - \phi_{\Omega_{63}}(E) + \theta^{at}_{65-1}(E) - \theta^{at}_{63+1}(E)] \quad (7.1)$$

L'absorption des deux photons XUV et MIR (chemin "63+1") crée le paquet d'onde électronique résonant. Dans le pic satellite, il interfère avec un paquet d'onde électronique de référence créé par le chemin non résonant "65-1". On cherche ici à déterminer, à partir des mesures, l'amplitude $\left|M^{63+1}(E)\right|$ et la phase $\theta^{at}_{63+1}(E)$ du paquet d'onde électronique à deux photons qui serait créé par une excitation limitée par transformée de Fourier :

$$\boxed{M^{63+1}(E) = \left|M^{63+1}(E)\right| \times \exp\left(i\theta^{at}_{63+1}(E)\right)} \quad (7.2)$$

Phase Dans l'expérience, les harmoniques sont générées dans l'argon. Autour de 60 eV (au-delà du minimum de Cooper de l'argon [Cooper, 1962]), [Schoun et al., 2014] ont mesuré pour la phase spectrale des harmoniques de très faibles variations au comportement quadratique dû au chirp atto. De plus, la mesure de phase du pic satellite non résonant SB_{66} (figure 6.7) montre que la différence $\phi_{\Omega_{67}}(E) - \phi_{\Omega_{65}}(E)$ varie peu sur la largeur d'un pic satellite. Ceci est confirmé par les mesures Rainbow RABBIT effectuées à différentes longueurs d'onde de la figure 6.8. Par conséquent nous pouvons considérer que pour le pic satellite résonant les variations spectrales de la différence de phase harmonique sont négligeables devant les variations de phase atomique, mettant en jeu la résonance. Nous pouvons alors approximer la phase mesurée par Rainbow RABBIT (équation 6.3)

$$\Theta_{64}(E) = \phi_{\Omega_{65}}(E) - \phi_{\Omega_{63}}(E) + \theta^{at}_{65-1}(E) - \theta^{at}_{63+1}(E) \quad (7.3)$$

$$\approx \theta^{at}_{65-1}(E) - \theta^{at}_{63+1}(E) \quad (7.4)$$

Notons que d'une manière générale la différence de phase harmonique peut être mesurée en photoionisant un autre gaz dans les mêmes conditions, puis soustraite pour obtenir uniquement la différence de phase atomique.

Par ailleurs, la transition à deux photons non résonante fait intervenir un continuum "lisse", ne présentant aucune résonance. On considère donc que les variations spectrales de phase atomique $\theta^{\text{at}}_{65-1}(E)$ sont négligeables devant les fortes variations dans la transition impliquant la résonance $\theta^{\text{at}}_{63+1}(E)$. Finalement, la phase atomique résonante est approximée à la quantité mesurée par Rainbow RABBIT :

$$\boxed{\Theta_{64}(E) \approx -\theta^{\text{at}}_{63+1}(E)} \tag{7.5}$$

L'excellent accord entre la théorie (calculant uniquement $\theta^{\text{at}}_{63+1}(E)$) et l'expérience montré figure 6.7 prouve la validité des approximations utilisées.

Amplitude Le dispositif interférométrique permet d'accéder à l'intensité du pic satellite moyennée sur le délai MIR-XUV τ :

$$I_{64}(E) = \left|M^{63+1}(E)\right|^2 + \left|M^{65-1}(E)\right|^2 \tag{7.6}$$

ainsi qu'à l'amplitude de l'oscillation à 2 ω :

$$A_{64}(E) = 2\left|M^{63+1}(E)\right|\left|M^{65-1}(E)\right| \tag{7.7}$$

En principe, ces deux équations donnent accès aux modules des deux paquets d'onde qui interfèrent $\left|M^{63+1}(E)\right|$ et $\left|M^{65-1}(E)\right|$. Cependant la présence d'un fond dans les spectres de photoélectrons ne nous permet pas d'utiliser la composante continue $I_{64}(E)$, et nous avons donc uniquement utilisé la composante à 2 ω $A_{64}(E)$ pour déterminer l'amplitude résonante $\left|M^{63+1}(E)\right|$.

En première approximation, et au regard des variations spectrales de l'intensité à 2 ω du pic satellite non résonant SB_{66} présentées en figure 6.7, on peut considérer que l'amplitude du paquet d'onde non résonant varie lentement sur la largeur du pic satellite par rapport aux variations rapides de l'amplitude résonante. On a alors :

$$\boxed{A_{64}(E) \propto \left|M^{63+1}(E)\right|} \tag{7.8}$$

Plus rigoureusement, les variations spectrales de $\left|M^{65-1}(E)\right|$ peuvent être évaluées à partir du pic satellite non résonant SB_{66} en utilisant des hypothèses de l'approximation *soft photon* [Maquet et Taïeb, 2007]. Pour le pic satellite SB_{66}, l'équation 7.7 s'écrit :

$$A_{66}(E+2\hbar\omega) = 2\left|M^{65+1}(E+2\hbar\omega)\right|\left|M^{67-1}(E+2\hbar\omega)\right| \tag{7.9}$$

les deux chemins "65+1" et "67-1" étant non résonants. Loin du seuil d'ionisation, on peut considérer les amplitudes des deux chemins impliquant la même harmonique égales et simplement décalées en énergie de deux photons MIR

$$\left|M^{65-1}(E)\right| \approx \left|M^{65+1}(E+2\hbar\omega)\right| \tag{7.10}$$

Si, de plus, les harmoniques 65 et 67 ont des profils similaires, on peut approximer

$$\left|M^{65+1}(E+2\hbar\omega)\right| \approx \left|M^{67-1}(E+2\hbar\omega)\right| \tag{7.11}$$

Ainsi, l'amplitude de l'oscillation à 2 ω de SB_{66} s'écrit

$$A_{66}(E+2\hbar\omega) \approx 2\left|M^{65-1}(E+2\hbar\omega)\right|^2 \tag{7.12}$$

Et en insérant dans 7.7, il vient :

$$\left|M^{63+1}(E)\right| = \frac{A_{64}(E)}{2\left|M^{65-1}(E+2\hbar\omega)\right|} \tag{7.13}$$

$$\boxed{\left|M^{63+1}(E)\right| = \frac{A_{64}(E)}{\sqrt{2\,A_{66}(E+2\hbar\omega)}}} \tag{7.14}$$

Cette approche est plus exacte en principe, mais l'on s'attend à ce que le module calculé soit plus sensible au bruit expérimental et à la variation spectrale de résolution du spectromètre d'électrons.

7.1.2 Paquet d'onde à un photon

Dans le chapitre 5, nous avons exprimé la phase de l'élément de transition à deux photons *via* une résonance de Fano (équation 5.12)

$$\arg M^{(2)}_{\vec{k},\mathrm{Fano}} \approx \arg M^{(2)}_{\vec{k}} + \arg\left[\mathcal{R}_{\mathrm{eff}}(\epsilon)\right] \tag{7.15}$$

qui diffère de la phase de la transition résonante à un photon (équation 4.37)

$$\arg M^{(1)}_{E} = \arg \mathcal{R}(\epsilon) \tag{7.16}$$

par le terme "continuum-continuum" (chapitre 3 paragraphe 3.2.2), et la présence du facteur résonant effectif.

Pour $\gamma \ll 1$, $\mathcal{R}_{\mathrm{eff}}(\epsilon) \approx \mathcal{R}(\epsilon)$. Dans nos conditions expérimentales, on calcule [Jiménez-Galán et al., 2016]

$$\gamma = 0.0154 \tag{7.17}$$

indiquant un faible couplage dipolaire de la résonance au continuum final, par rapport au couplage entre les continua intermédiaire et final. Cette petite valeur de γ nous permet de considérer, dans nos conditions expérimentales

$$\mathcal{R}_{\mathrm{eff}}(\epsilon) \approx \mathcal{R}(\epsilon) \tag{7.18}$$

La figure 7.1 montre la phase calculée pour la transition à un photon et la transition à deux photons avec $\gamma = 0.0154$. La similarité des deux courbes indique de plus que $\arg M^{(2)}_{\vec{k}}$ (équation 5.12) est négligeable, en particulier le terme continuum-continuum. On peut donc approximer la transition à deux photons par la transition à un photon :

$$\arg M^{(2)}_{\vec{k},\mathrm{Fano}} \approx \arg M^{(1)}_{E} \tag{7.19}$$

Par ailleurs, la phase de la transition à deux photons calculée en prenant en compte l'effet de la bande spectrale de l'impulsion d'habillage (paragraphe 5.2, courbe

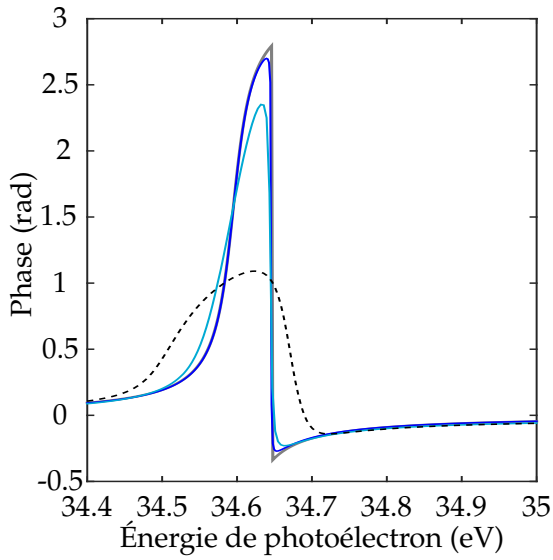

FIGURE 7.1: Phase simulée pour la transition à un photon résonante (gris), la transition à deux photons avec une impulsion MIR monochromatique et $\gamma = 0.0154$ (bleu foncé), la transition à deux photons prenant en compte la largeur spectrale MIR (bleu clair), et la transition à deux photons prenant en compte la largeur spectrale de l'impulsion MIR et la résolution du spectromètre de photoélectrons (pointillés noirs). La courbe pointillée est identique à celle présentée figure 6.7.

bleue clair de la figure 7.1) diffère peu de la phase de la transition à deux photons dans le cas monochromatique. Ceci montre que dans nos conditions expérimentales avec une durée de l'impulsion MIR de 70 fs soit une largeur spectrale de 26 meV, les effets d'impulsion finie sont négligeables. La principale distorsion de la phase observée dans nos mesures provient de l'élargissement spectral dû à la résolution du spectromètre ($\approx$ 200 meV).

En conclusion, nous pouvons estimer que dans les conditions expérimentales utilisées le paquet d'onde électronique à deux photons caractérisé par Rainbow RABBIT est une réplique fidèle du paquet d'onde électronique résonant qui aurait été créé par une excitation harmonique à un photon et limitée par Fourier. Son amplitude et sa phase peuvent être déterminées à partir des observables du Rainbow RABBIT :

$$\boxed{M^{63+1}(E) \approx M^{\text{res}}(E) \approx A_{64}(E) \times \exp\left(-\Theta_{64}(E)\right)} \tag{7.20}$$

Notons qu'un raisonnement similaire s'applique au pic satellite SB_{62} en utilisant les chemins "63-1" et "61+1".

7.2 Paquet d'onde électronique dans le domaine temporel

À partir de l'expression du paquet d'onde électronique résonant dans le domaine spectral (équation 7.20), on exprime le paquet d'onde dans le domaine temporel par

transformée de Fourier :

$$\boxed{\tilde{M}^{\text{res}}(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} |M^{\text{res}}(E)|\, \mathrm{e}^{i\,\theta^{\text{at}}_{63+1}(E)} \times \mathrm{e}^{-iEt/\hbar}\, \mathrm{d}E} \tag{7.21}$$

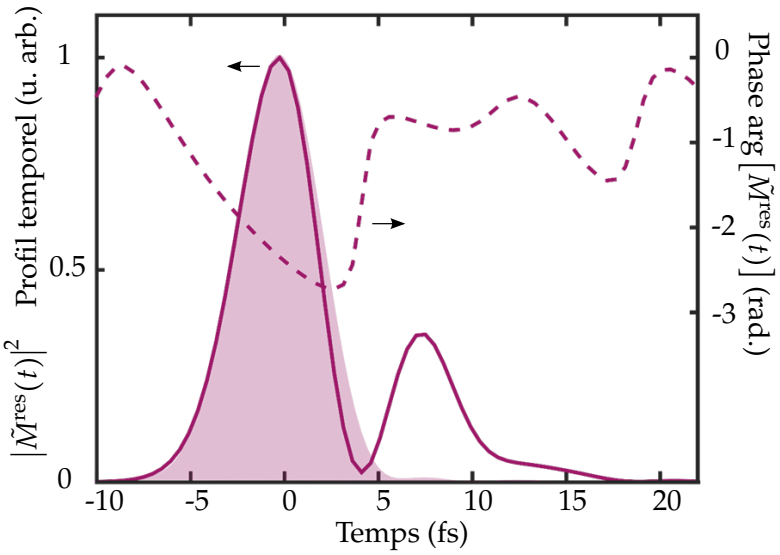

FIGURE 7.2: Profil temporel du paquet d'onde électronique obtenu à partir de la transformée de Fourier du pic satellite SB_{64} expérimental (équations 7.20 et 7.21 ; trait plein) et phase correspondante (pointillés). La zone coloriée correspond au profil temporel obtenu à partir du pic satellite non résonant SB_{66} expérimental.

Le profil temporel calculé pour le pic satellite SB_{64} expérimental est présenté figure 7.2. Il s'agit de la dynamique d'un paquet d'onde électronique résonant qui aurait été excité par une impulsion XUV de durée correspondant à la limite de Fourier de l'harmonique résonante (400 meV soit 4.5 fs). Il est comparé au profil temporel obtenu à partir du pic satellite non résonant SB_{66}, qui est une gaussienne répliquant l'impulsion d'excitation et sert à déterminer le temps $t = 0$. Le profil temporel résonant présente un maximum à l'origine des temps, puis un minimum vers ≈ 4 fs et une oscillation avant une décroissance plus lente. La présence d'un saut de phase de ≈ 2 rad associé au minimum d'intensité indique qu'il résulte d'une interférence entre deux composantes du paquet d'onde : la partie correspondant à l'ionisation directe et celle correspondant à l'ionisation *via* la résonance $2s2p$.

Dans le domaine spectral, le paquet d'onde électronique à un photon correspond au produit de l'amplitude de l'harmonique par le facteur résonant de Fano :

$$M^{\text{res}}(E) = \mathcal{R}(\epsilon) \times \mathcal{H}(E) \tag{7.22}$$

Dans le domaine temporel, il s'agit donc du produit de convolution de l'amplitude temporelle de l'harmonique par la transformée de Fourier de $\mathcal{R}(\epsilon)$

$$\tilde{M}^{\text{res}}(t) = \left[\tilde{\mathcal{R}} * \tilde{\mathcal{H}}\right](t) \tag{7.23}$$

D'après le chapitre 5, la transformée de Fourier de $\mathcal{R}(\epsilon)$ s'écrit

$$\tilde{\mathcal{R}}(t) = \delta(t) - i\frac{\Gamma}{2\hbar}(q-i) \times \exp\left(-\frac{iE_R}{\hbar} - \frac{\Gamma}{2\hbar}\right)\vartheta(t) \tag{7.24}$$

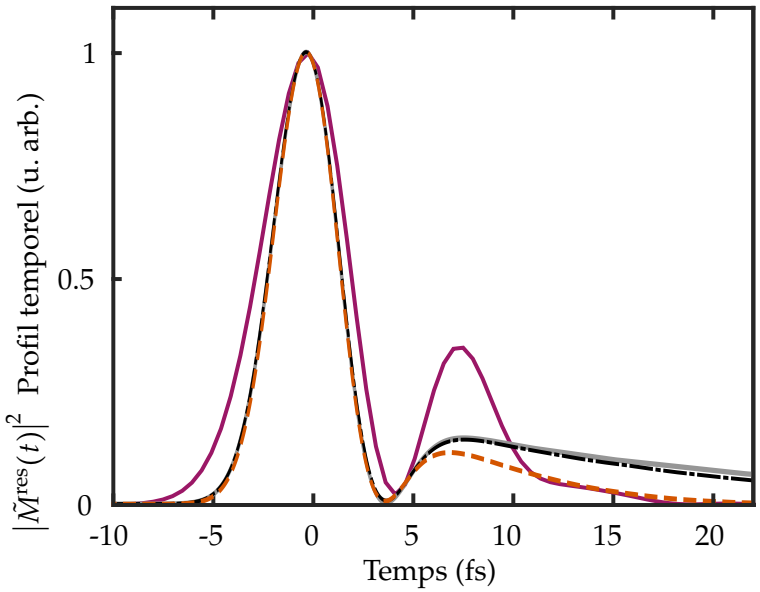

FIGURE 7.3: Profil temporel du paquet d'onde électronique obtenu à partir de la transformée de Fourier du pic satellite SB_{64} expérimental (figure 7.2, trait plein violet) comparé à différents paquets d'onde électroniques calculés : à partir de spectrogrammes simulés prenant en compté (pointillés orange) ou non (pointillés noirs) la résolution du spectromètre, et à partir de la détermination analytique du profil temporel du paquet d'onde électronique résonant à un photon (trait plein gris). Les interférences entre l'ionisation directe et résonante observées dans le paquet d'onde électronique expérimental sont également observées dans les paquets d'onde simulés. Lorsque la simulation prend en compte l'élargissement spectral dû au spectromètre, la durée de vie effective de la décroissance du paquet d'onde aux temps longs est réduite, et correspond à la décroissance observée expérimentalement.

où l'on utilise les notations du chapitre 4, et δ et ϑ représentent respectivement la distribution de Dirac et la fonction de Heaviside. Ainsi, $\tilde{M}^{res}(t)$ possède deux composantes : une gaussienne centrée à l'origine qui reproduit l'impulsion d'excitation, et une partie résonante, comme l'indiquent nos données expérimentales. Cette interprétation est appuyée par le calcul analytique du paquet d'onde électronique résonant à un photon (pour le calcul détaillé, le lecteur pourra consulter la section 4 du *Supplementary Material* de [Gruson et al., 2016]), représenté en gris sur la figure 7.3, qui reproduit fidèlement l'interférence destructive observée. La décroissance exponentielle aux temps longs du paquet d'ondes expérimental est plus rapide que la durée de vie de la résonance, mais ceci est dû à l'élargissement spectral de la résonance par la résolution finie du spectromètre de photoélectrons (figure 7.3).

7.3 Construction du profil spectral de la résonance au cours du temps

À partir de l'amplitude et de la phase temporelles du paquet d'onde électronique résonant (figure 7.2), il est possible d'obtenir la construction du profil spectral au cours du temps, de manière similaire aux travaux de [Wickenhauser et al., 2005] présentés au chapitre 4, figure 4.8. Pour cela, on introduit une analyse temps-énergie basée sur une transformée de Fourier locale

$$\boxed{W(E,\, t_{\mathrm{acc}}) = \int_{-\infty}^{t_{\mathrm{acc}}} \tilde{M}^{\mathrm{res}}(t) \times \mathrm{e}^{iEt/\hbar}\, \mathrm{d}t} \tag{7.25}$$

qui montre comment le profil spectral se construit jusqu'à un temps d'accumulation t_{acc}.

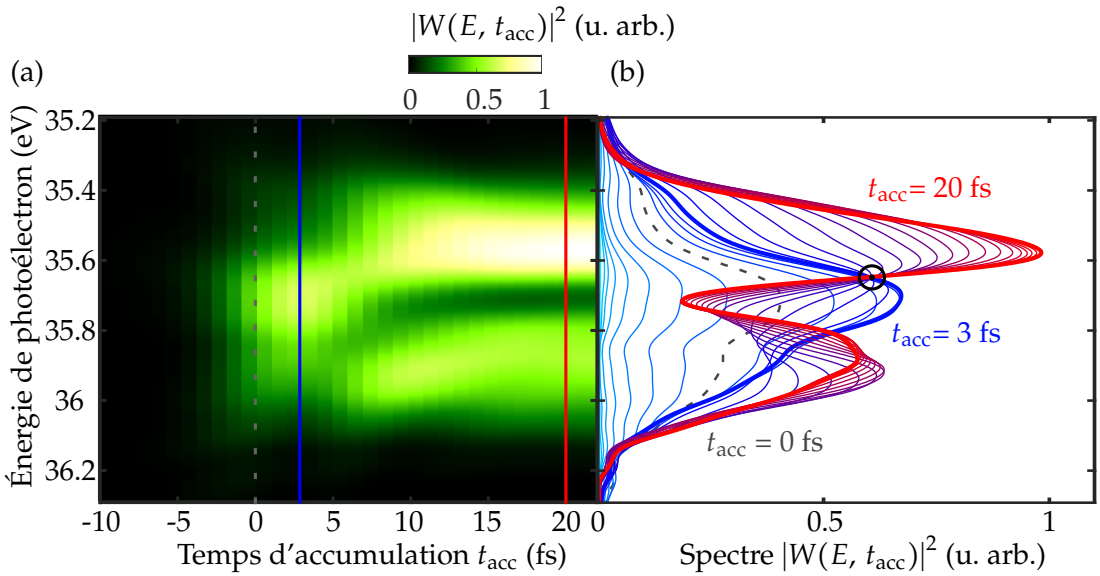

FIGURE 7.4: (a) Reconstruction du profil spectral de la résonance au cours du temps calculée en appliquant l'analyse temps-énergie 7.25 au paquet d'ondes expérimental de la figure 7.2. Le spectre de photoélectrons est tracé en fonction de la limite supérieure de l'intégration utilisée dans la transformée de Fourier inverse, le temps d'accumulation t_{acc}. Les lignes grise, bleue et rouge indiquent des temps d'accumulation de 0, 3 et 20 fs respectivement. (b) Profil spectral de (a) toutes les 1 fs. On distingue d'abord la construction du profil de l'ionisation directe jusqu'à un maximum vers 3 fs (courbes bleues), puis l'apparition d'interférences spectrales convergeant vers le profil de raie de Fano (courbes rouges). Le cercle noir indique un point quasi-"isobestique" où toutes les courbes se croisent à partir de t_{acc} = 3 fs, indiquant une énergie du spectre final à laquelle seule l'ionisation directe contribue.

La figure 7.4 montre l'évolution du profil de la résonance $|W(E,\, t_{\mathrm{acc}})|^2$ en fontion du temps d'accumulation t_{acc}. Jusqu'à t_{acc} = 3 fs, le spectre est quasi-Gaussien et reproduit le spectre de l'impulsion d'ionisation. À ces temps courts, seule l'ionisation directe contribue au spectre de photoélectrons. Lorsque t_{acc} augmente, la contribution

de la résonance d'auto-ionisation est de plus en plus importante et on observe l'apparition progressive d'interférences spectrales. Après 20 fs, le spectre converge vers l'intensité spectrale mesurée par l'expérience (figure 6.7), conformément au profil temporel de la figure 7.2 qui montre une intensité nulle pour t >20 fs. Remarquons ici que le temps de 3 fs n'est pas "intrinsèque" au processus mais dépend des caractéristiques de l'impulsion d'excitation (convolution par $\tilde{\mathcal{H}}$ des deux amplitudes qui interfèrent dans l'équation 7.24) et de la détection (convolution du spectrogramme RABBIT par la réponse du spectromètre). Cependant, cette représentation temporo-spectrale permet de visualiser les deux processus d'ionisation directe et résonante du modèle de Fano, qui ont lieu à des échelles de temps différentes.

Enfin, remarquons un point particulier dans la figure 7.4 (b) où tous les spectres se croisent [1] à partir de t_{acc} = 3 fs, c'est-à-dire à partir du moment où l'on observe la contribution de l'ionisation résonante. Ce point est identifié en utilisant l'expression de la section efficace de Fano 4.36 établie au chapitre 4. On remarque que pour

$$\epsilon_{\mathrm{iso}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{q} - 1\right) \tag{7.26}$$

les contributions de l'état discret et du couplage s'annulent, ne laissant que la contribution du continuum, constante quelle que soit la population de la résonance.

Construction du profil spectral de la résonance en utilisant la normalisation par le pic satellite non résonant Au paragraphe 7.1.1, nous avons présenté deux méthodes permettant d'extraire le module du paquet d'onde résonant à partir des données de Rainbow RABBIT. Tous les résultats présentés aux paragraphes 7.2 et 7.3 sont obtenus en utilisant l'équation 7.8. La figure 7.5 compare la construction du profil spectral en utilisant les expressions 7.8 ou bien 7.14 pour le calcul du module résonant. On observe que la division par l'amplitude du pic satellite voisin (équation 7.14, figure 7.5(b)) élargit spectralement les profils de raie, qui possèdent des structures additionnelles dues au bruit sur le pic satellite SB_{66}. Cependant, les dynamiques reconstruites avec les deux méthodes sont très similaires, ce qui valide les approximations utilisées précédemment. En particulier, l'énergie ϵ_{iso} est identique dans les deux familles de spectres 7.5(a) et 7.5(b).

1. Par analogie avec ce qui est observé dans le spectre d'absorption lorsqu'une espèce chimique est transformée en une autre de même coefficient d'absorption à une certaine longueur d'onde, en gardant la somme des concentrations constantes [McNaught et Wilkinson, 1997], nous avons qualifié ce point de "quasi-isobestique".

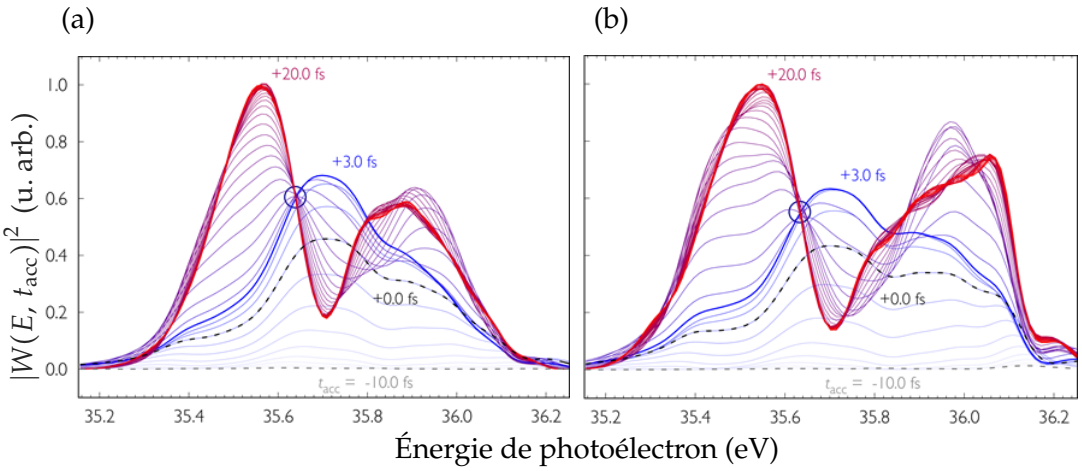

FIGURE 7.5: Construction du profil spectral de la résonance calculée par l'équation 7.25 avec les deux méthodes d'extraction de l'amplitude spectrale : sans normaliser par le pic satellite voisin (a) (figure identique à 7.4(b)), ou en normalisant par l'amplitude de SB_{66} (b). Les dynamiques observées sont similaires dans les deux approches.

CHAPITRE 8

ETUDE DE LA RÉSONANCE $sp3^+$ ET DE L'INFLUENCE DE PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus lors de deux campagnes expérimentales menées à Lund en collaboration avec l'équipe du professeur Anne L'Huillier (David Busto, Mathieu Gisselbrecht, Anne Harth, Marcus Isinger, David Kroon, Shiyang Zhong) et en utilisant le spectromètre d'électrons à temps de vol à bouteille magnétique prêté par Richard Squibb et Raimund Feifel de l'Université de Gothenburg. Une partie des résultats présentés ici s'appuie sur l'article III disponible à la fin de ce manuscrit.

Dans les expériences présentées aux chapitres 6 et 7, la phase et l'amplitude spectrales au voisinage de la résonance étaient significativement élargies par convolution avec la réponse du spectromètre de photoélectrons. À Lund, nous avons approfondi l'étude des résonances d'auto-ionisation de l'hélium avec une bouteille magnétique de meilleure résolution et en utilisant plus de potentiel retard pour diminuer l'énergie cinétique des photoélectrons étudiés. Ces conditions expérimentales différentes nous ont également permis de mesurer la phase de la transition vers la résonance $sp3+$ et d'exciter simultanément les deux résonances avec deux harmoniques consécutives. Nous avons ensuite développé plusieurs méthodes de représentation temps-énergie pour observer la dynamique des résonances d'auto-ionisation. Enfin, nous avons étudié l'influence de l'intensité du faisceau d'habillage sur le profil de raie.

8.1 Mesures Rainbow RABBIT à Lund

8.1.1 Dispositif expérimental

Les expériences ont été effectuées avec un laser titane :saphir à 1 kHz délivrant des impulsions de 20 fs à 800 nm avec une énergie de 5 mJ par impulsion. Le faisceau, stabilisé activement en position, est séparé en deux dans un interféromètre de type Mach-Zehnder. Une partie est focalisée par un miroir sphérique (f = 50 cm) dans une cellule de néon (10 mm) pour générer des harmoniques d'ordre élevé. L'infrarouge résiduel est filtré par 200 nm d'aluminium puis les impulsions XUV sont focalisées par un miroir torique (f = 30 cm) dans un spectromètre à temps de vol d'électrons à bouteille magnétique d'une longueur de 2 m (résolution ≈ 100 meV jusqu'à 6 eV). L'autre partie du faisceau, dont l'intensité est réglée avec une lame $\lambda/2$ et un polariseur large bande, est superposée temporellement et spatialement à l'XUV au foyer du spectromètre après un trajet dans une ligne à retard. Les

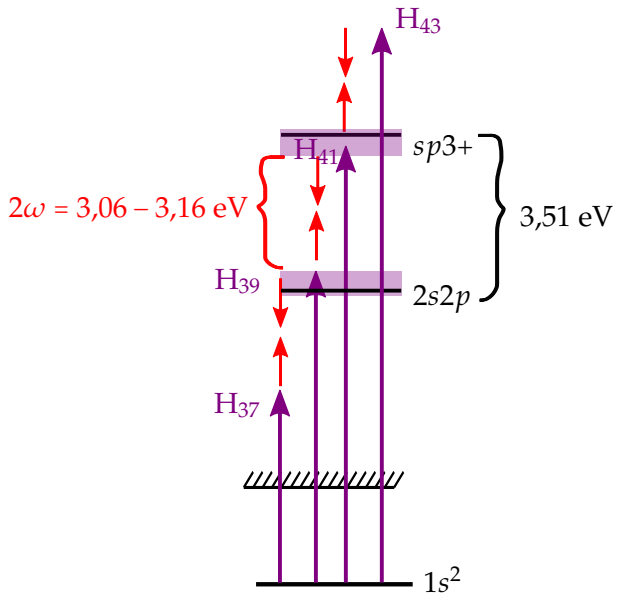

FIGURE 8.1: Schéma des états de l'hélium et des interférences à deux photons mises en jeu dans le RABBIT. Lorsque la longueur d'onde du laser est variée, les harmoniques 39 et 41 peuvent exciter une seule ou simultanément les deux résonances $2s2p$ et $sp3+$. L'écart entre ces deux niveaux est de 3.51 eV, il est donc impossible de les coupler directement avec deux photons IR (de largeur spectrale ≈ 130 meV). Cependant, la largeur spectrale des harmoniques (≈ 230 meV) rend possible l'excitation simultanée des deux résonances par deux harmoniques consécutives.

spectres de photoélectrons sont mesurés en fonction du délai entre l'IR et l'XUV, stabilisé activement. La longueur d'onde du laser peut-être variée grâce à des filtres acousto-optiques (DAZZLER, voir partie I), au détriment de la bande spectrale et donc de la durée de l'impulsion. Par exemple, pour varier la longueur d'onde entre 790 et 810 nm, la bande spectrale est réduite de 100 à 70 nm (≈ 190 à 130 meV) [1].

Les résonances de Fano $2s2p$ et $sp3+$ sont séparées de 3.51 eV, soit plus que l'écart énergétique entre deux harmoniques consécutives dans la gamme spectrale accessible ici (il faudrait une longueur d'onde autour de 720 nm pour coupler les deux résonances avec deux photons IR). Cependant grâce à la largeur spectrale des harmoniques, autour de 230 meV, il est possible d'exciter simultanément les deux résonances avec les harmoniques 39 et 41 dans certaines conditions (figures 8.1 et 8.2).

8.1.2 Excitation de la résonance 2s2p

D'après la figure 8.2, pour une longueur d'onde de 799 nm seule la résonance $2s2p$ est excitée. Les mesures de phase au voisinage de cette résonance avec la méthode

1. Remarquons ici que les spectres IR n'ont pas un profil gaussien. Leur largeur spectrale et leur durée ne sont donc pas liées par la relation de Fourier.

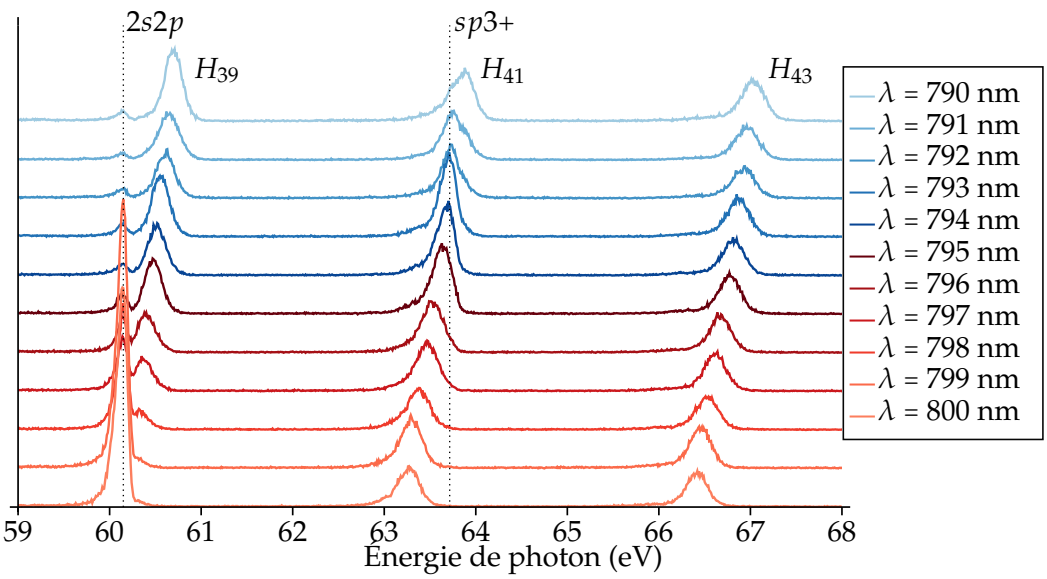

FIGURE 8.2: Spectres de photoélectrons de l'hélium ionisé par les harmoniques 39 à 43 générées dans l'argon par un laser titane :saphir accordable de longueur d'onde variant de 790 à 800 nm, de largeur 70 nm. Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure visibilité. Les pointillés noirs matérialisent la position des résonances $2s2p$ et $sp3+$.

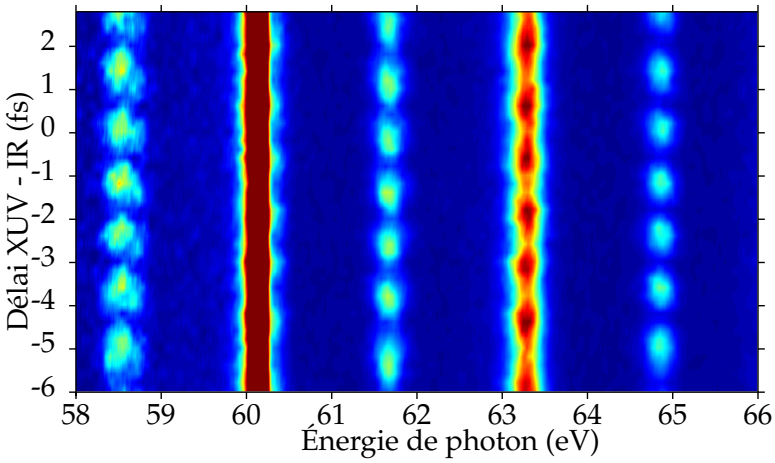

FIGURE 8.3: Spectrogramme RABBIT mesuré dans l'hélium à 799 nm. À chaque pas de délai le spectre est normalisé par le signal total d'électrons. Pour plus de visibilité des pics satellites, l'échelle de couleurs utilisée sature l'harmonique résonante.

Rainbow RABBIT sont donc à nouveau effectuées avec ces conditions expérimentales. La figure 8.3 présente un spectrogramme RABBIT mesuré dans ces conditions.

Déconvolution du spectre de photoélectrons La principale raison de l'élargissement spectral de la courbe de phase dans les mesures de Saclay était la convolution du spectre de photoélectrons par la fonction d'appareil du spectromètre (figure 7.1).

Ici nous choisissons d'appliquer un algorithme[2] de déconvolution afin de s'affranchir de cet effet. La résolution du spectromètre dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons avec $\frac{\Delta E}{E} \approx$ constante, ainsi chaque pic satellite est traité séparément. L'effet du spectromètre est modélisé par une convolution avec une fonction gaussienne $\mathcal{S}$ de largeur ΔE (on choisit ΔE = 100 meV ici) :

$$G = \mathcal{S} * \mathcal{F} \tag{8.1}$$

où G est le spectre mesuré et $\mathcal{F}$ le spectre à déterminer. Dans le domaine de Fourier, la relation précédente est une multiplication et on a *a priori* la relation suivante entre les transformées de Fourier des grandeurs définies précédemment (notées avec un tilde) :

$$\tilde{\mathcal{F}} = \frac{\tilde{G}}{\tilde{\mathcal{S}}} \tag{8.2}$$

En pratique, le bruit expérimental fait diverger cette fraction au delà d'un certain intervalle. On utilise alors la méthode de Biraud [Biraud, 1976] pour extrapoler la fonction $\tilde{\mathcal{F}}$ sur un plus grand intervalle.Le spectre déconvolué $\mathcal{F}$ est calculé par transformée de Fourier inverse de la fonction extrapolée.

La procédure est appliquée à chaque délai du spectrogramme RABBIT afin de reconstituer un spectrogramme "déconvolué" (figure 8.4). Ce spectrogramme est analysé par la méthode Rainbow RABBIT. La figure 8.5 présente la comparaison des amplitudes et phases avant et après déconvolution pour les pics satellites 38 à 42. La déconvolution permet de révéler les détails de la résonance dans les amplitudes, mais n'a qu'un effet très faible sur la phase. L'élargissement spectral par la réponse du spectromètre n'est donc pas le processus dominant dans cette expérience, contrairement aux résultats du chapitre 6.

Effets d'impulsions brèves L'impulsion d'habillage utilisée à Lund est plus large spectralement qu'à Saclay : une largeur de bande de 70 nm correspond ici à ≈ 130 meV, à opposer aux 26 meV (TF) de l'impulsion d'habillage du chapitre 6. [Jiménez-Galán et al., 2016] ont complété le modèle des amplitudes de transitions à deux photons *via* une résonance de Fano présenté au chapitre 5 pour inclure l'effet de la largeur de bande de l'impulsion d'habillage (paragraphe 5.2). Si l'harmonique et l'impulsion d'habillage sont larges spectralement, une énergie particulière du pic satellite peut être obtenue par différentes combinaisons $\omega + \Omega$ de photons IR et XUV, respectivement. Ainsi les amplitudes de transitions à deux photons sont "mélangées" dans le pic satellite, ce qui déforme la phase $\arg[M^{(2)}_{\text{Fano, ib}}]$ (équation 5.15). La figure 8.6 présente la phase de l'amplitude de transition à deux photons calculée par [Jiménez-Galán et al., 2016] pour une résonance de Fano avec $q = 1$ et $\gamma = 0$ pour différentes largeurs spectrales de l'impulsion d'habillage. Plus le spectre IR est large, plus la phase du moment de transition est déformée : les variations de phase sont plus faibles et étalées spectralement. Cet effet est plus complexe qu'une simple convolution par la largeur de l'impulsion IR, il n'est donc pas possible de

2. Nous présentons ici la méthode développée par Margherita Turconi au LIDYL, différent de l'algorithme décrit dans l'article III mais donnant des résultats semblables. Remarquons cependant que la largeur spectrale de la fonction d'appareil n'est pas optimisée dans la méthode présentée ici.

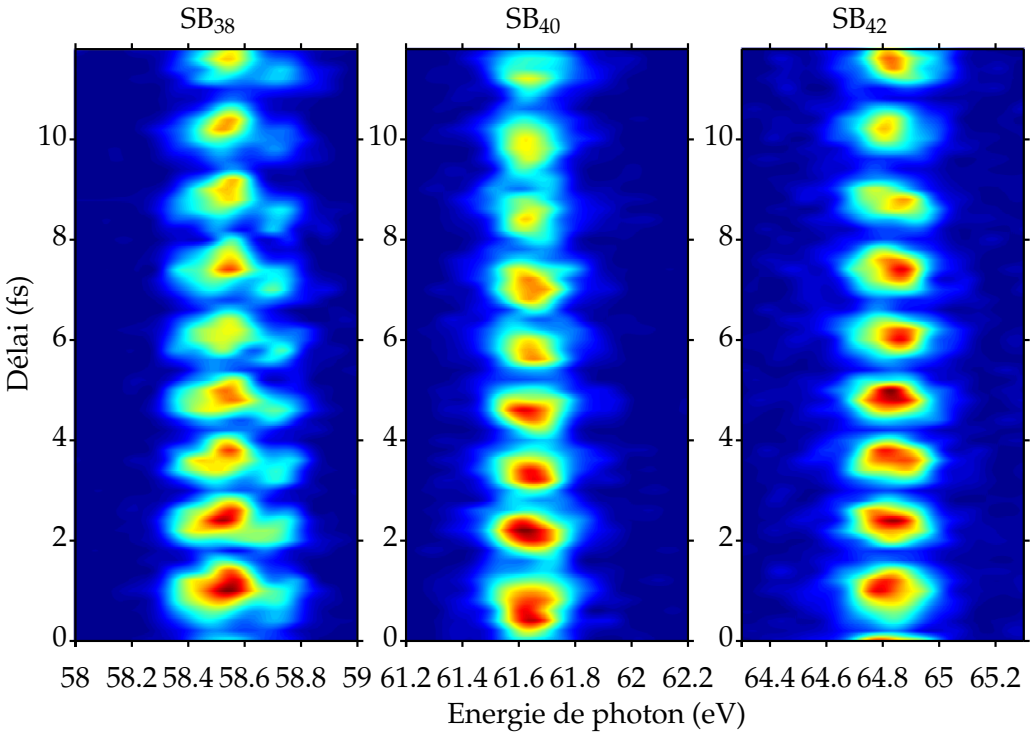

FIGURE 8.4: Spectrogrammes RABBIT déconvolués de l'élargissement spectral par la réponse du spectromètre de photoélectrons pour les pics satellites 38, 40 et 42.

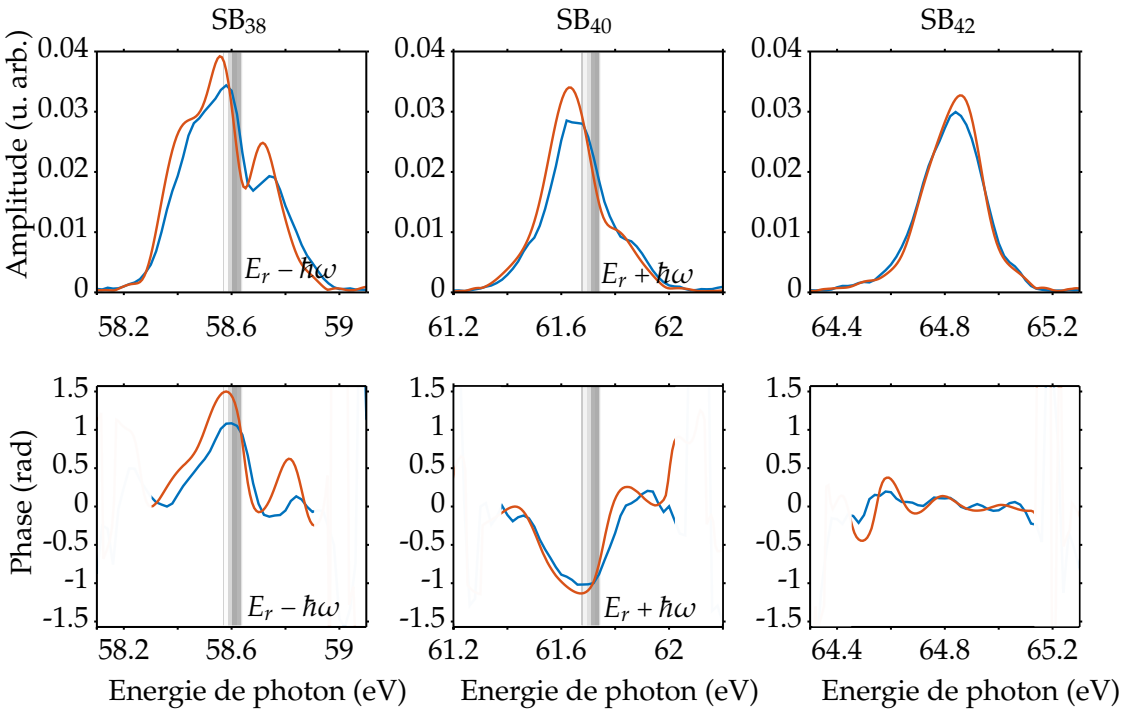

FIGURE 8.5: Amplitude (haut) et phase (bas) des pics satellites 38, 40 et 42 extraites par la méthode Rainbow RABBIT avant (bleu) et après (orange) déconvolution de la fonction d'appareil du spectromètre.

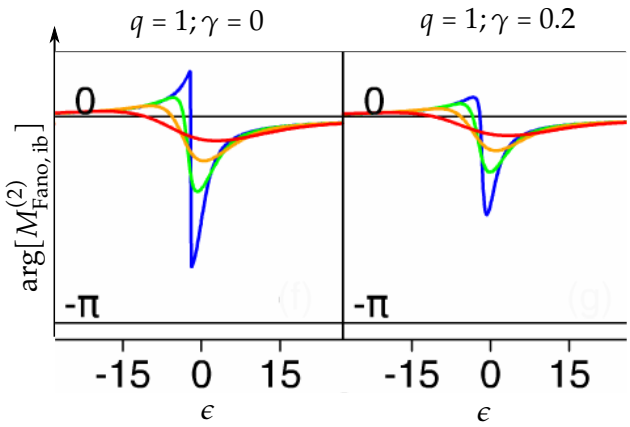

FIGURE 8.6: Phase de l'amplitude de transition à deux photons *via* une résonance de Fano avec $q = 1$ et $\gamma = 0$ (à gauche) et $q = 1$ et $\gamma = 0.2$ (à droite) pour différentes largeurs spectrales à mi-hauteur de l'impulsion d'habillage : monochromatique (bleu), ≈ 60 meV (vert), ≈ 90 meV (jaune), ≈ 125 meV (rouge). Extrait de [Jiménez-Galán et al., 2016].

s'en affranchir avec un algorithme de déconvolution. Dans ces conditions, le paquet d'onde électronique du pic satellite n'est pas une exacte réplique du paquet d'onde électronique résonant, comme nous l'avons considéré au chapitre 7. Par ailleurs, si le couplage dipolaire entre la résonance et le continuum final avec le photon IR (quantifié par γ) est fort, la phase mesurée dans le pic satellite est encore plus déformée par la largeur de bande IR (figure 8.6).

8.1.3 Excitation simultanée des résonances 2s2p et sp3+

Afin d'exciter les résonances $2s2p$ et $sp3+$ avec deux harmoniques consécutives, la longueur d'onde de génération est accordée à 795 nm et la largeur de bande est augmentée à 90 nm (≈ 170 meV). La procédure de déconvolution est appliquée de la même manière que précédemment. Les conclusions sur les effets d'impulsions brèves s'appliquent ici également, d'autant plus que la largeur de bande IR est plus grande dans ces conditions. La figure 8.7 montre les amplitudes et phases de l'oscillation à 2ω des pics satellites 38 à 44. Les pics satellites 38 et 42 contiennent les variations de phase et d'amplitude dues à la présence des résonances $2s2p$ et $sp3+$ respectivement. Le pic satellite 40 contient les variations dues aux deux résonances. Le pic satellite 44, non résonant, possède une amplitude gaussienne et une phase plate, pouvant ainsi servir de référence.

Ces mesures montrent que la méthode Rainbow RABBIT est capable d'accéder à des résonances plus étroites (Γ_{sp3+} = 8 meV) si l'impulsion IR d'habillage et la fonction d'appareil du spectromètre sont suffisamment étroites spectralement (on note ici que l'amplitude de la variation de phase à la résonance est nettement plus faible

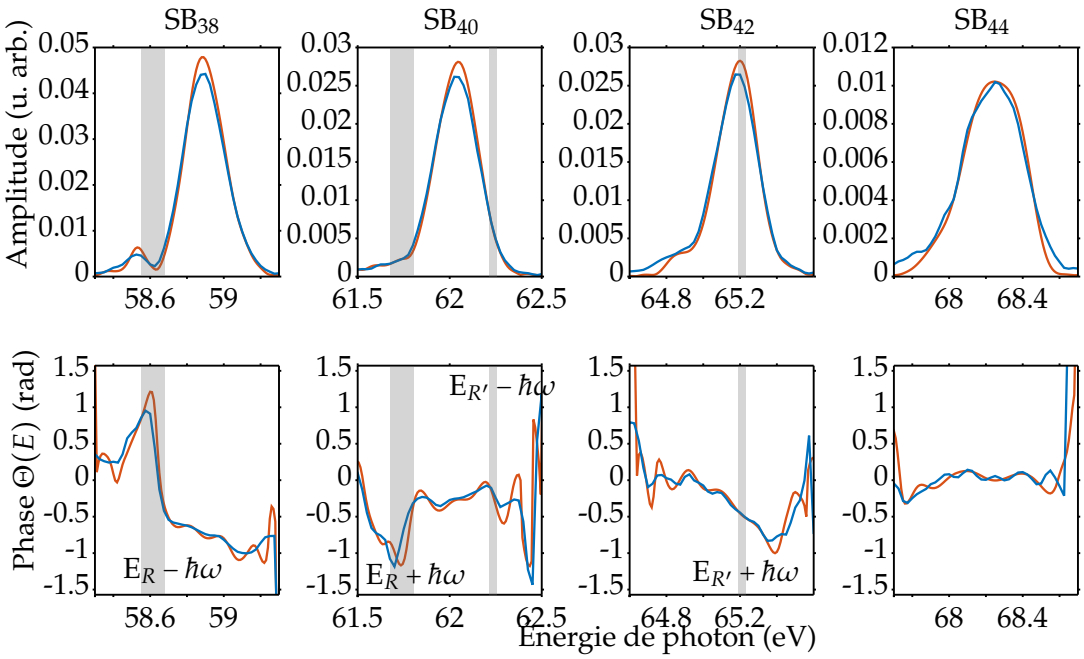

FIGURE 8.7: Amplitude (haut) et phase (bas) des pics satellites 38, 40, 42 et 44 extraites par la méthode Rainbow RABBIT avant (bleu) et après (orange) déconvolution de la fonction d'appareil du spectromètre.

pour $sp3^+$ que pour $2s2p$ du fait de sa largeur ≈ 5 fois plus faible qui la rend plus sensible aux effets d'élargissement mentionnés ci-dessus). Le fait que l'on puisse, dans le pic satellite 40, "suivre" la phase d'une structure résonante à l'autre démontre que l'on a effectué une excitation cohérente des deux résonances par les harmoniques 39 et 41. Ceci produit un paquet d'onde électronique complexe qui sera décrit en détail dans le paragraphe 8.2.2.

8.2 Dynamiques d'auto-ionisation

8.2.1 Représentations temps-énergie du paquet d'ondes résonant à deux photons issu de l'état 2s2p

Domaine temporel Les mesures d'amplitude et phase spectrales nous permettent de calculer le paquet d'ondes électronique à deux photons issu de l'état auto-ionisant $2s2p$ dans le domaine temporel, à partir de l'expression 7.21 :

$$\tilde{M}^{\text{res}}(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} |M^{\text{res}}(E)|\, e^{i\,\theta^{\text{at}}_{39-1}(E)} \times e^{-iEt/\hbar}\, dE \tag{8.3}$$

où l'on utilise les mêmes approximations qu'au paragraphe 7.1.1

$$\theta^{\text{at}}_{39-1}(E) \approx \Theta_{38}(E) \tag{8.4}$$

$$|M^{\text{res}}(E)| \approx A_{38}(E) \tag{8.5}$$

à partir des phases et amplitudes déconvoluées de la fonction d'appareil du spectromètre (figure 8.5). L'intensité et la phase temporelles du paquet d'ondes 8.3 sont représentées figure 8.8.

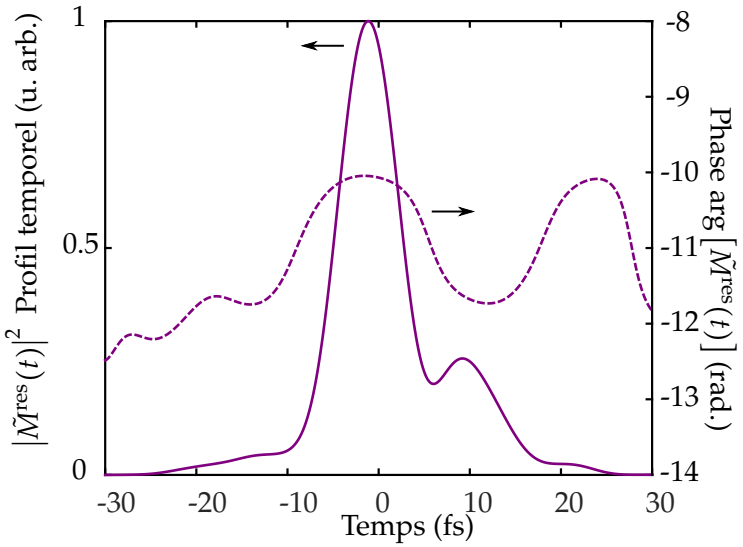

FIGURE 8.8: Profil temporel du paquet d'ondes électronique à deux photons obtenu à partir de la transformée de Fourier du pic satellite SB_{38} déconvolué de la fonction d'appareil du spectromètre (trait continu), et phase correspondante (pointillés).

On retrouve les caractéristiques associées au processus d'auto-ionisation. Ces résultats peuvent être comparés à ceux de Saclay (figure 7.2) :

- Un pic d'intensité gaussien centré en $t = 0$ correspondant à l'ionisation directe. La largeur temporelle associée est la durée limitée par transformée de Fourier de l'harmonique excitatrice : Saclay 4.5 fs ↔ 400 meV, Lund 7.7 fs ↔ 230 meV.
- Une intensité non nulle en dehors de l'excitation directe, décroissant rapidement avec le temps, correspondant à l'ionisation *via* la résonance. Dans les résultats de Saclay, la durée de vie apparente était réduite à cause de l'élargissement spectral par la réponse du spectromètre de photoélectrons. Les résultats de Lund sont déconvolués de cet effet, mais la durée de vie apparente est ici réduite par l'influence de la largeur de bande de l'habillage.
- Un minimum d'intensité associé à un saut de phase de ≈ 2 rad vers $t = 7$ fs, signature de l'interférence entre les deux processus d'ionisation aux temps courts. La position exacte dans le temps de cette interférence dépend des conditions d'excitation et d'habillage, et est différente dans les deux expériences.

Dans les conditions de l'expérience de Lund, le paquet d'ondes électronique à deux photons reconstruit à partir du pic satellite n'est pas rigoureusement la réplique du paquet d'ondes résonant à un photon. Cependant, la dynamique observée est très semblable à la dynamique d'auto-ionisation à un photon mise en évidence à Saclay

(chapitre 7). En fait, les deux effets différents mentionnés ci-dessus aboutissent par coïncidence à des élargissements et diminutions d'amplitude et de la phase résonantes très similaires.

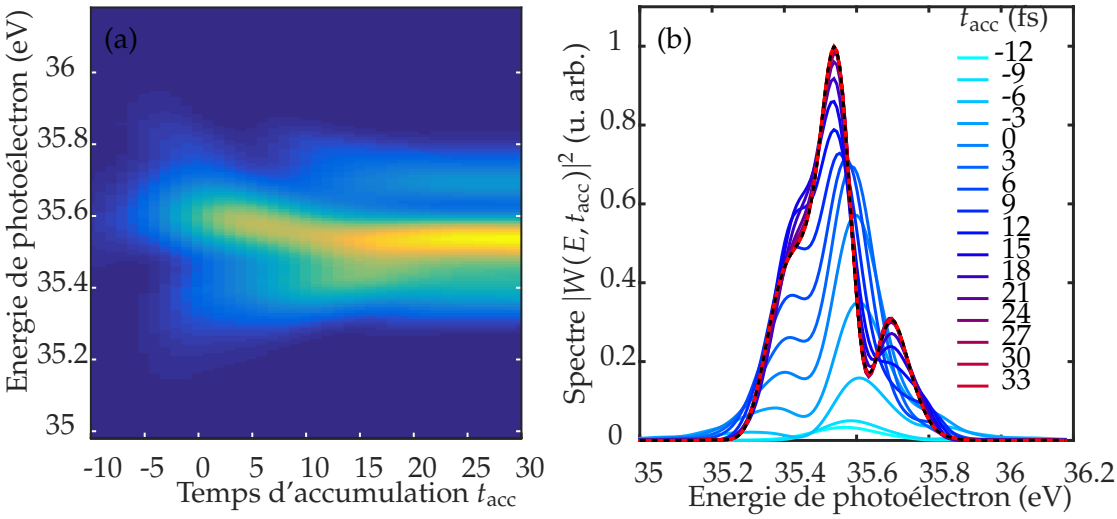

FIGURE 8.9: Construction du profil spectral de la résonance au cours du temps. (a) Spectre de photoélectrons tracé en fonction de la borne supérieure d'intégration de la transformée de Fourier inverse. (b) Profil spectral de (a) toutes les 3 fs. Le spectre reproduit d'abord le spectre d'excitation (bleu) puis l'on observe l'apparition du profil de la résonance à partir de ≈ 6 fs. Après ≈ 24 fs, le spectre a convergé vers le spectre mesuré (pointillés noirs).

Construction du profil spectral au cours du temps De la même manière, on peut utiliser la représentation temps-énergie définie par l'équation 7.25 et appliquer une transformée de Fourier locale au profil temporel :

$$W(E, t_{acc}) = \int_{-\infty}^{t_{acc}} \tilde{M}^{res}(t) \times e^{iEt/\hbar}\, dt \tag{8.6}$$

Le résultat, présenté figure 8.9 est ici également similaire à la figure 7.4 : le spectre de photoélectrons reproduit d'abord le spectre gaussien de l'impulsion d'excitation, puis l'on observe progressivement l'apparition du profil de raie caractéristique de la résonance de Fano (vers 35.6-35.7 eV).

Spectre de photoélectrons "instantané" En utilisant une transformée de Fourier locale différente, il est possible d'obtenir le spectre de photoélectrons émis à différents instants de l'interaction. On utilise ici la transformation de Gabor du paquet d'onde électronique, transformée de Fourier inverse de $\tilde{M}^{res}(t)$ multiplié par une fenêtre temporelle g :

$$G(E, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t-\tau)\tilde{M}^{res}(t)\, e^{iEt/\hbar}\, dt \tag{8.7}$$

On choisit ici une fonction gaussienne pour la fenêtre g. La figure 8.10 montre $|G(E, \tau)|^2$ pour différentes largeurs à mi-hauteur de g. Naturellement, la largeur de la fenêtre est choisie pour optimiser le compromis entre résolution temporelle

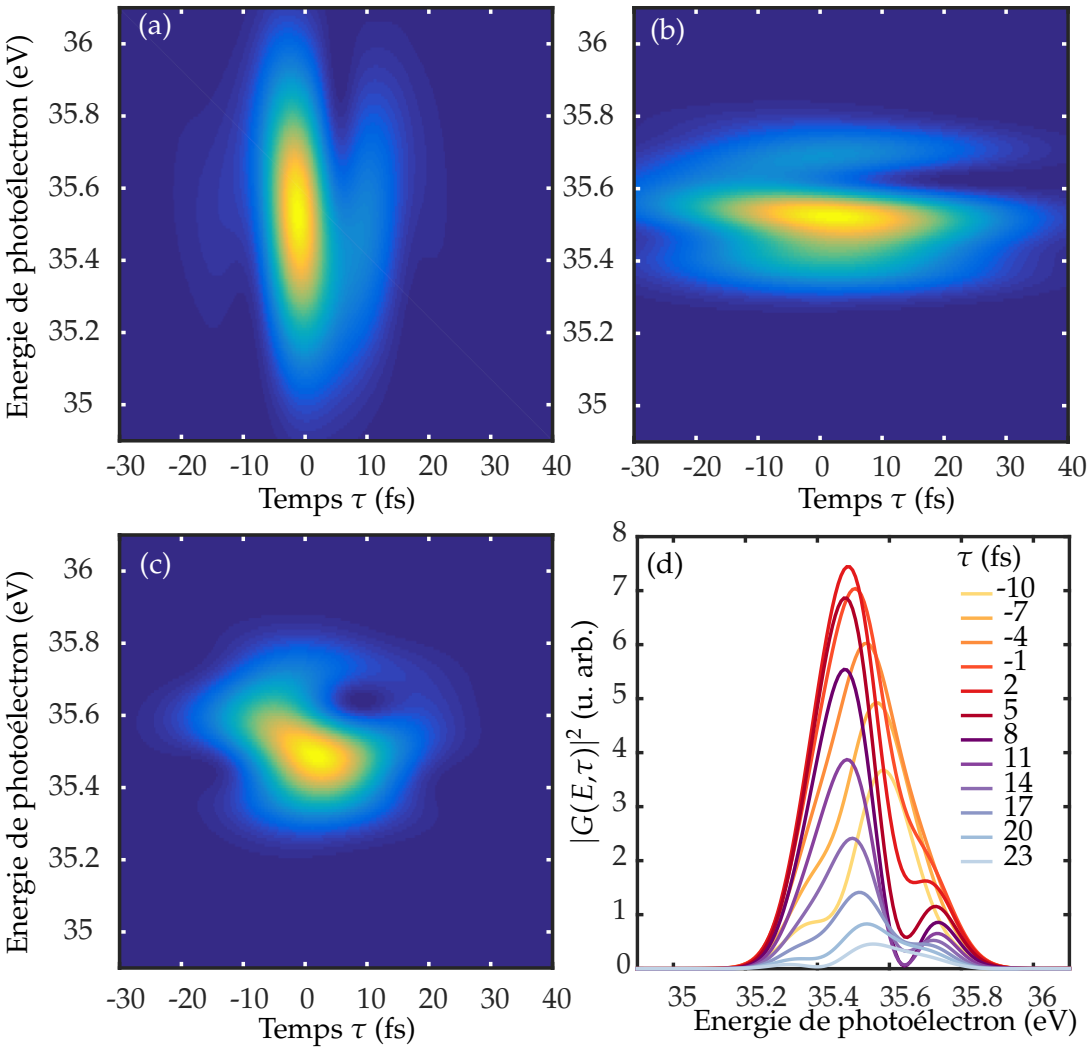

FIGURE 8.10: Spectre de photoélectrons instantané. (a-c) Module carré de la transformée de Gabor du paquet d'onde électronique $|G(E,\tau)|^2$(équation 8.7) avec une fenêtre g gaussienne de largeur à mi-hauteur 5 fs (a), 50 fs (b) et 20 fs (c). (d) Profil spectral de (c) toutes les 3 fs.

et spectrale. Une fenêtre de petite largeur temporelle (5 fs, figure 8.10(a)) montre que l'émission est confinée temporellement entre -10 et 20 fs, mais ne permet pas de distinguer les fréquences émises aux différents instants. Au contraire une fenêtre de grande largeur temporelle (50 fs, figure 8.10(b)) montre que l'émission possède un spectre asymétrique, mais ne permet pas de résoudre le processus temporellement. On choisit alors une fenêtre de largeur 20 fs (figure 8.10(c)), qui permet d'observer le spectre des photoélectrons émis à différents instants. La figure 8.10d montre ces spectres toutes les 3 fs entre -10 et +23 fs. Aux temps négatifs, le spectre émis est gaussien et reproduit le spectre d'excitation. Lorsque τ augmente, les photoélectrons proviennent de l'ionisation directe et de l'ionisation résonante qui interfèrent spectralement pour produire le spectre asymétrique pour τ = 5 à 11 fs. À partir de τ = 17 fs, seuls les photoélectrons issus de l'auto-ionisation sont émis d'où un spectre de nouveau régulier dont l'intensité diminue au fur et à mesure que la réso-

nance se vide, et dont la position du maximum est légèrement décalée par rapport à $\tau < 0$.

Distribution de Wigner-Ville Les deux représentations temps-énergie précédentes reposent sur des transformées de Fourier locales. La première permet d'observer la modification progressive du spectre de photoélectrons au cours du temps due à l'interférence entre les chemins d'ionisation direct et résonant ; elle ne permet pas de séparer temporellement ces deux processus (sauf aux temps courts dominés par le chemin direct). La seconde montre le spectre de photoélectrons instantané et met en évidence les spectres symétriques aux temps courts et longs dus respectivement aux chemins direct et résonant et les spectres asymétriques aux temps intermédiaires dus à leur interférence, mais les résolutions temporelle et spectrale sont limitées par le principe d'incertitude (ou de Fourier). David Busto de l'université de Lund a alors proposé de représenter la dynamique du paquet d'onde électronique résonant par une distribution de pseudo-probabilité de Wigner-Ville [Wigner, 1932][Ville, 1948]. Cette distribution est définie dans les domaines temporel et fréquentiel :

$$WV(t,E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{M}^{\mathrm{res}}(t+\tau/2)\, \tilde{M}^{\mathrm{res}\,*}(t-\tau/2)\, \mathrm{e}^{-i\omega\tau} \mathrm{d}\tau \tag{8.8}$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} M^{\mathrm{res}}(E+\xi/2)\, M^{\mathrm{res}\,*}(E-\xi/2)\, \mathrm{e}^{-i\xi t} \mathrm{d}\xi \tag{8.9}$$

et peut être interprétée comme la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du paquet d'onde. Elle possède les propriétés suivantes :

(i) L'intégrale de la distribution sur le temps est égale au spectre, $\int_{-\infty}^{+\infty} WV(t,E)\mathrm{d}t = |M^{\mathrm{res}}(E)|^2$, voir la courbe orange figure 8.11.

(ii) L'intégrale de la distribution sur l'énergie est égale au profil temporel, $\int_{-\infty}^{+\infty} WV(t,E)\mathrm{d}E = |\tilde{M}^{\mathrm{res}}(t)|^2$, voir la courbe violette figure 8.11.

(iii) La cohérence entre deux composantes d'un paquet d'onde est encodée par des oscillations de la distribution de Wigner-Ville entre ces deux composantes, où la distribution prend des valeurs négatives.

La distribution de Wigner-Ville calculée à partir des résultats expérimentaux du pic satellite SB_{38} est représentée figure 8.11. On distingue trois zones dans cette distribution : WV est maximale et positive sur toute la largeur spectrale d'intérêt autour de $t = 0$ (zone a) ; WV est positive sur une gamme spectrale étroite autour de $E = 35.7$ eV et $0 < t < 15$ fs (zone b) ; WV oscille et prend des valeurs positives et négatives pour $3 < t < 20$ fs et $35.4 < E < 35.7$ eV (zone c).

Afin d'interpréter ces trois domaines, calculons analytiquement l'expression de WV dans le cas où les impulsions d'excitation et d'habillage sont toutes deux des fonctions de Dirac. C'est-à-dire que le paquet d'ondes résonant s'identifie à la transformée de Fourier du facteur résonant de Fano $\mathcal{R}(\epsilon)$ dont on rappelle ici l'expression

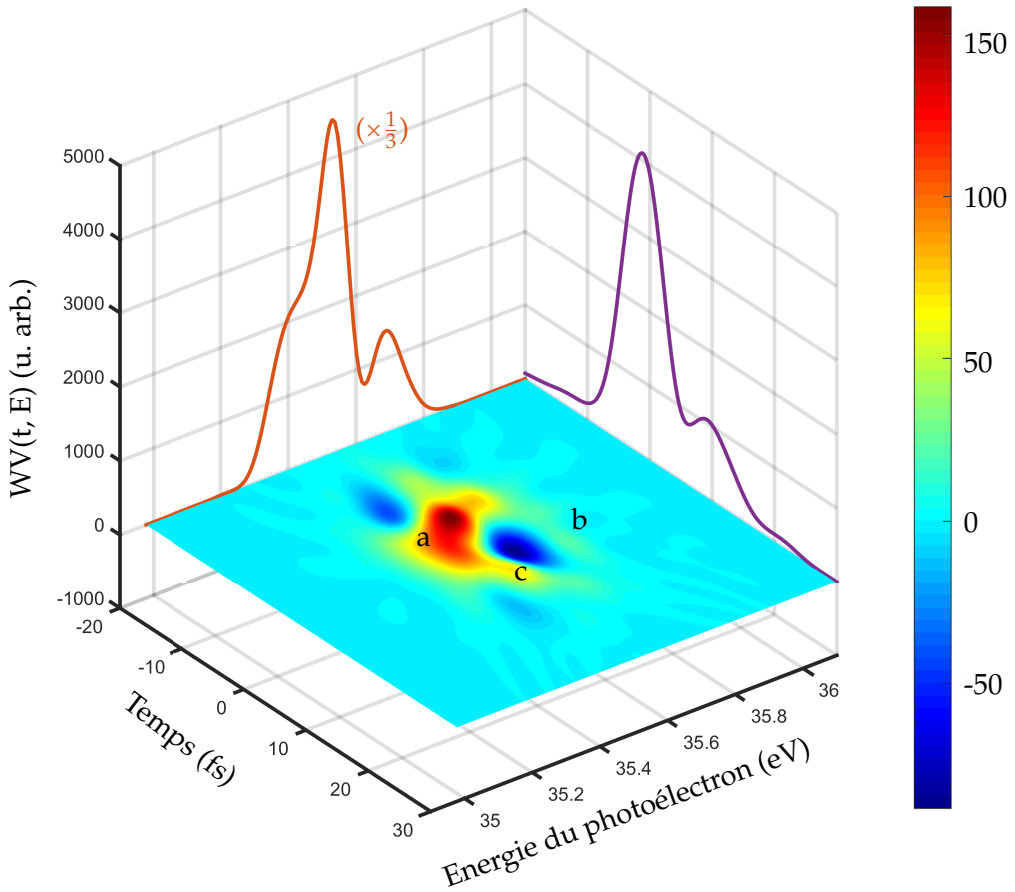

FIGURE 8.11: Distribution de Wigner-Ville du paquet d'onde électronique résonant WV(t, E) et intégration de cette distribution sur le temps (orange, ×1/3) et l'énergie (violet). Ces sommes sont identiques aux profils présentés figures 8.5 (ici au carré) et 8.8, respectivement. Les zones a, b et c sont discutées dans le texte.

donnée par l'équation 7.24 :

$$\tilde{M}^{\text{res}}(t) = \tilde{\mathcal{R}}(t) = \delta(t) - i\frac{\Gamma}{2\hbar}(q-i) \times \exp\left(-\frac{iE_R}{\hbar} - \frac{\Gamma}{2\hbar}\right)\vartheta(t) \tag{8.10}$$

La distribution de Wigner-Ville s'écrit ici comme la somme de trois contributions provenant du chemin direct, du chemin indirect et de leur interférence : $WV(t,E) = WV_D(t,E) + WV_I(t,E) + 2\mathcal{R}e\left[WV_{ID}(t,E)\right]$ avec

$$WV_D(t,E) = \delta(t) \tag{8.11}$$

$$WV_I(t,E) = \frac{\Gamma^2}{2\hbar}(q^2+1)\mathrm{e}^{-\Gamma t\hbar}\,\frac{\sin\left[2(E-E_R)t/\hbar\right]}{E-E_R} \tag{8.12}$$

$$2\mathcal{R}e\left[WV_{ID}(t,E)\right] = -\frac{\Gamma}{\hbar}\mathrm{e}^{-\Gamma t/\hbar}\vartheta(t)\left(q\sin\left[2(E-E_R)t/\hbar\right] + \cos\left[2(E-E_R)t/\hbar\right]\right) \tag{8.13}$$

WV_D n'est non nul qu'en $t = 0$ et ne dépend pas de l'énergie. Il s'agit de la contribution de l'ionisation directe visible dans le domaine a. WV_I comporte la décroissance exponentielle au cours du temps de la résonance, multiplié par un sinus cardinal. WV_I a donc une contribution significative seulement en $E = E_R$. Il s'agit de la contribution de l'ionisation *via* l'état auto-ionisant, correspondant au domaine b. Enfin

$\mathcal{R}e\,[WV_{ID}]$ comporte un terme oscillant en fonction de l'écart à la résonance et une décroissance exponentielle. Il s'agit du terme d'interférences entre les deux processus qui est visible dans le domaine c.

Ainsi, la distribution de Wigner-Ville permet de distinguer dans le domaine temporo-spectral les deux chemins d'ionisation qui interfèrent dans le processus d'auto-ionisation. Dans nos mesures, la durée de vie de la résonance est réduite à cause des effets d'impulsions brèves discutés précédemment. Avec une impulsion d'habillage plus longue (plus étroite spectralement), la décroissance de l'intensité dans le domaine b et les interférences du domaine c seraient visible jusqu'à des valeurs de t plus grandes.

8.2.2 Paquet d'onde à deux résonances

On s'intéresse désormais aux dynamiques induites lorsque la longueur d'onde est choisie afin d'exciter simultanément les résonances $2s2p$ et $sp3+$. Les harmoniques 39 et 41 excitent alors de manière cohérente les deux résonances auto-ionisantes, créant un paquet d'onde électronique complexe, à deux électrons dans l'atome d'hélium. Il peut être sondé grâce à l'absorption transitoire [Ott et al., 2014], ou bien en mesurant la photoémission lorsque ce paquet se "vide" dans le continuum à un électron ionisé. Nous avons vu précédemment que dans les conditions de l'expérience de Lund, *a fortiori* dans les conditions d'excitation simultanée avec une largeur de bande IR de 90 nm, le pic satellite n'est en toute rigueur pas une réplique du paquet d'onde à un photon. Cependant, les similitudes entre les dynamiques reconstruites au paragraphe précédent et celles du chapitre 7 nous indiquent que cette approximation reste qualitativement valable et que l'élargissement spectral par le photon d'habillage modifie principalement les durées de vie.

On approxime donc les amplitudes et phases du paquet d'ondes à un photon à celles des pics satellites, comme défini au chapitre 7 :

$$M^{2\text{res}}(E) = M_{39}(E) + M_{41}(E) \tag{8.14}$$

$$= A_{39}(E)\,\mathrm{e}^{i\theta_{39}^{at}(E)} + A_{41}(E)\,\mathrm{e}^{i\theta_{41}^{at}(E)} \tag{8.15}$$

$$\approx A_{38}(E-\hbar\omega)\,\mathrm{e}^{i\Theta_{38}(E-\hbar\omega)} + A_{42}(E+\hbar\omega)\,\mathrm{e}^{-i\Theta_{42}(E+\hbar\omega)} \tag{8.16}$$

Dans l'équation 8.16, les répliques extraites des pics satellites 38 et 42 sont repositionnées aux énergies des harmoniques H_{39} et H_{41}. L'amplitude et la phase spectrales du paquet d'onde doublement résonant $M^{2\text{res}}$ sont représentées figure 8.12 (déconvoluées de la réponse du spectromètre). La dynamique de ce paquet d'onde est décrite par l'évolution temporelle de $\tilde{M}^{2\text{res}}(t)$ tel que

$$\tilde{M}^{2\text{res}}(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} M^{2\text{res}}(E)\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{8.17}$$

Afin d'étudier l'influence des résonances sur le paquet d'onde, on le compare à un paquet d'onde de référence $\tilde{M}^{\text{ref}}(t)$ défini par

$$\tilde{M}^{\text{ref}}(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} M^{\text{ref}}(E)\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{8.18}$$

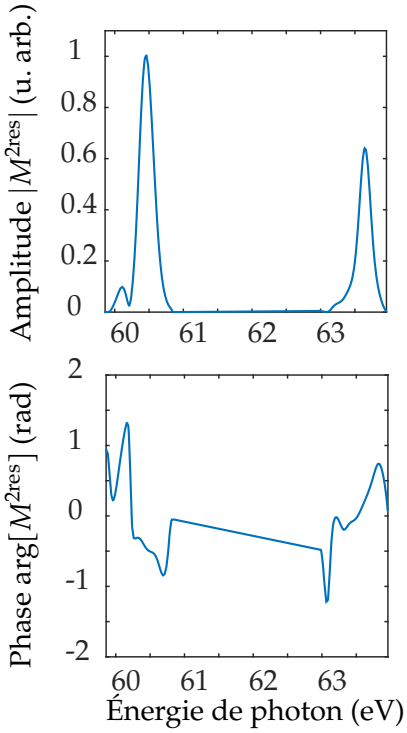

FIGURE 8.12: Amplitude et phase du paquet d'onde électronique créé par l'excitation cohérente des résonances $2s2p$ et $sp3+$ par les harmoniques 39 et 41 respectivement.

et

$$M^{\mathrm{ref}}(E) \approx A_{44}(E+5\hbar\omega)\,\mathrm{e}^{i\Theta_{44}(E+5\hbar\omega)} + A_{44}(E+3\hbar\omega)\,\mathrm{e}^{i\Theta_{44}(E+3\hbar\omega)} \tag{8.19}$$

Dans l'équation 8.19, on construit un paquet d'ondes non résonant de référence en dupliquant le paquet issu du pic satellite 44 et en positionnant les deux répliques aux énergies des harmoniques 39 et 41. Ceci suppose que les harmoniques 39 à 45 ont des caractéristiques assez proches et que la résolution spectrale ne varie pas trop sur cette gamme d'énergie d'électrons. La figure 8.13 montre l'évolution temporelle de $|\tilde{M}^{\mathrm{ref}}(t)|^2$ et $|\tilde{M}^{2\mathrm{res}}(t)|^2$. La largeur spectrale des harmoniques augmentant avec l'ordre, le paquet d'onde de référence produit à partir des données du pic satellite SB_{44} possède une largeur temporelle à mi-hauteur plus petite que le paquet d'onde à deux résonances, provenant des pics satellites 38 et 40. Les deux paquets d'onde présentent des battements. On constate que les deux paquets d'onde se déphasent progressivement pour $t > 0$. Ce déphasage est plus clairement visible sur la figure 8.14.

Une analyse temps-fréquence des oscillations permet de rationaliser le déphasage observé entre le paquet d'onde à deux résonances et le paquet d'onde de référence (figure 8.15). Le profil temporel de la figure 8.13 est multiplié par une fenêtre gaussienne de largeur à mi-hauteur 20 fs puis sa transformée de Fourier est calculée. Aux temps négatifs, la fréquence des oscillations correspond à $\Delta E \approx 3.1$ eV $= 2\hbar\omega$. Lorsque t augmente, on observe un changement de la fréquence d'oscillation et l'apparition d'un pic à $\Delta E \approx 3.6$ eV, correspondant à l'écart énergétique entre les

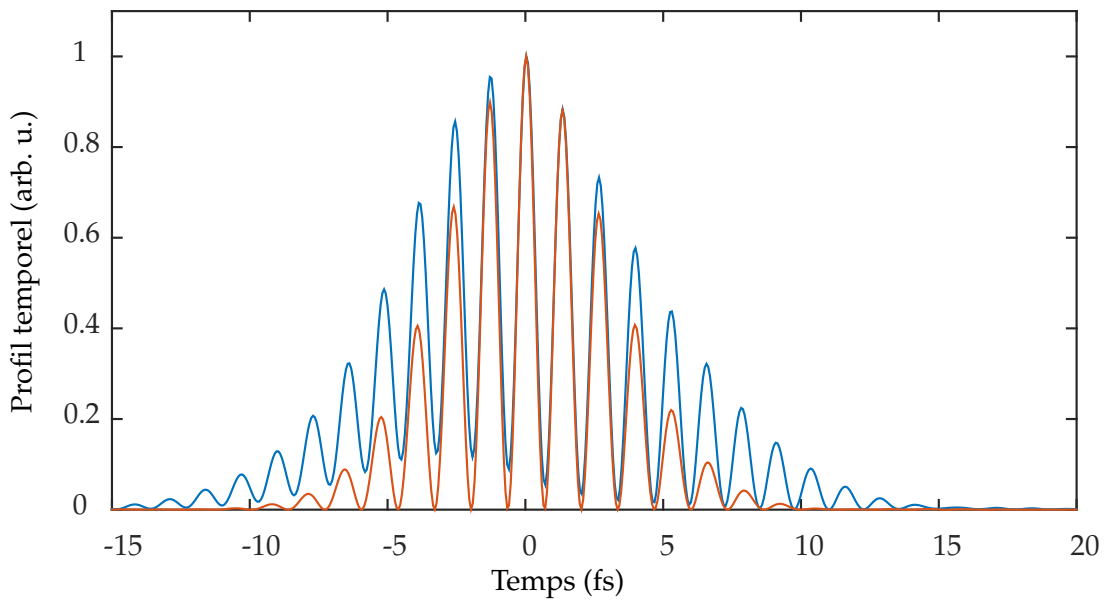

FIGURE 8.13: Profil temporel du paquet d'onde électronique créé par l'excitation cohérente des deux résonances (bleu). Ce profil est comparé à un paquet d'onde de référence créé par l'excitation cohérente d'un continuum lisse (rouge). Le paquet d'onde de référence est obtenu à partir des amplitude et phase spectrale du pic satellite SB_{44} (figure 8.7).

deux résonances. Ainsi, on observe trois dynamiques dans le paquet d'onde à deux résonances : autour de $t = 0$, les deux continua sont excités par les harmoniques et les deux chemins d'ionisation directs interfèrent, on observe des battements à $\Delta E = 2\hbar\omega$. Pour t supérieur à la largeur de l'impulsion, on observe les battements entre les deux chemins résonants à $\Delta E = E_{sp3+} - E_{2s2p}$. Entre les deux, tous les chemins d'ionisation interfèrent et la fréquence des oscillations correspond à une transition entre ces deux fréquences limites. Lorsque t augmente, la période des battements du paquet d'onde à deux résonances diminue, ce qui se traduit dans la figure 8.14 par un déphasage avec le paquet d'onde de référence. Notons ici que les durées de vie des résonances sont raccourcies par l'élargissement spectral dû à l'habillage.

Les différentes oscillations sont plus visibles sur un paquet d'onde simulé à partir d'un modèle simple : un spectrogramme RABBIT est simulé à partir de l'équation 6.1, avec les approximations suivantes

$$|M^{a/e}|^2 = \sigma(E) \times \mathcal{H}(E) \tag{8.20}$$

$$\phi_{\Omega_{q+2}} - \phi_{\Omega_q} = 0 \tag{8.21}$$

$$\Delta\theta_q^{at} = \arg \mathcal{R}(E) \tag{8.22}$$

$\mathcal{H}(E)$ représente l'intensité du peigne d'harmoniques, supposées toutes identiques et de forme gaussienne avec une largeur à mi-hauteur en intensité 290 meV ; $\sigma(E)$ est la section efficace de Fano et contient les deux résonances à leurs énergies respectives ; pour les termes de phase, on considère uniquement la phase de l'amplitude de transition vers la résonance de Fano et on néglige l'influence du photon d'habillage. Pour bien mettre en évidence les différentes dynamiques, le spectre est

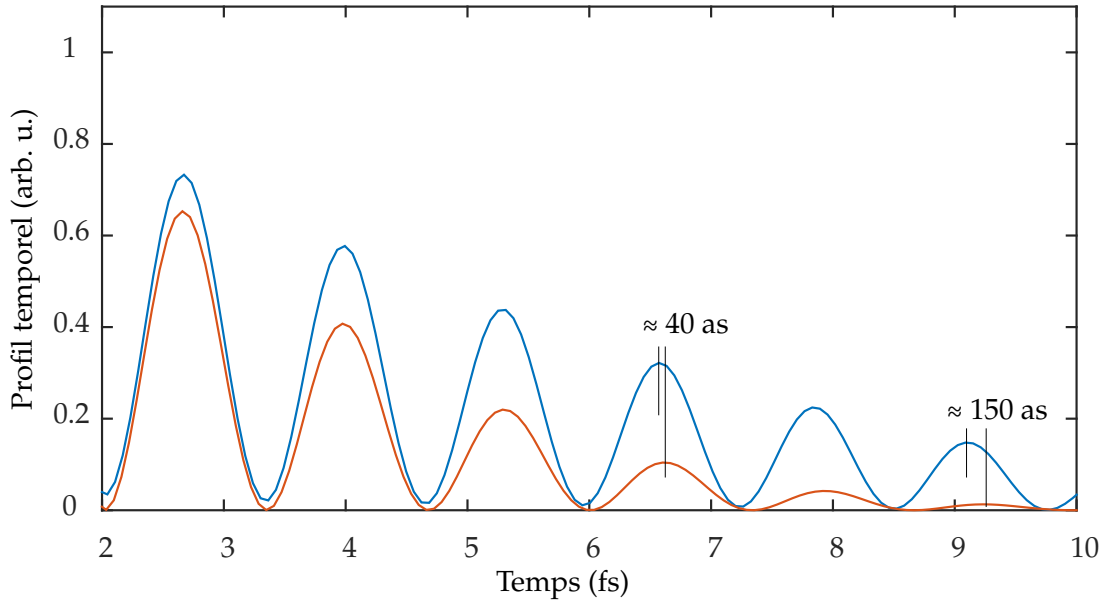

FIGURE 8.14: Zoom sur la figure 8.13 entre 2 et 10 fs. Le paquet d'onde doublement résonant (bleu) et le paquet d'onde de référence (rouge) sont déphasés, le retard du premier sur le second augmente au cours du temps, traduisant une augmentation de la fréquence des oscillations.

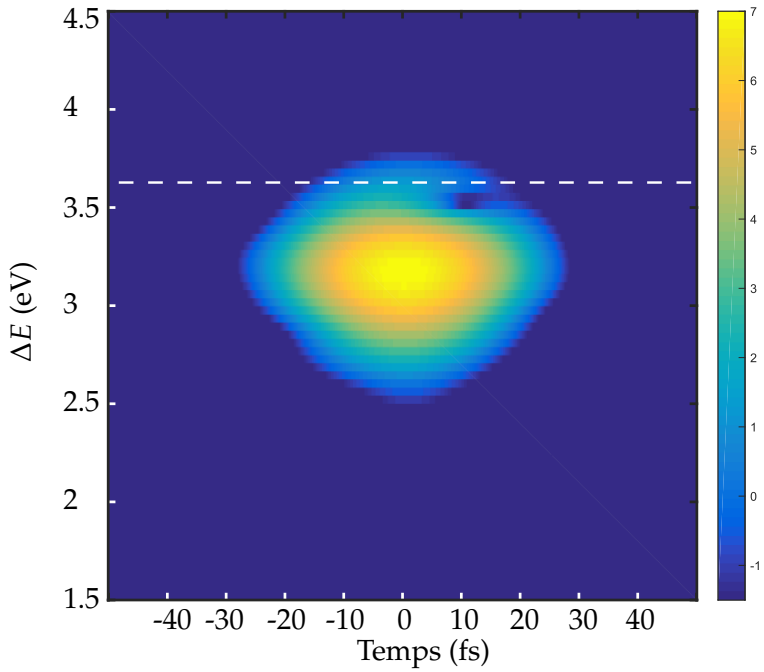

FIGURE 8.15: Spectrogramme obtenu par une transformation de Gabor de l'intensité temporelle du paquet d'onde doublement résonant avec une fenêtre gaussienne 20 fs, en échelle logarithmique. L'émission à $\Delta E \approx 3.1$ eV correspond aux battements entre les continua excités par les harmoniques, séparés de 2 photons IR en énergie. Aux temps positifs, on remarque l'apparition de la fréquence $\Delta E \approx 3.6$ eV, correspondant à l'écart énergétique entre les deux résonances.

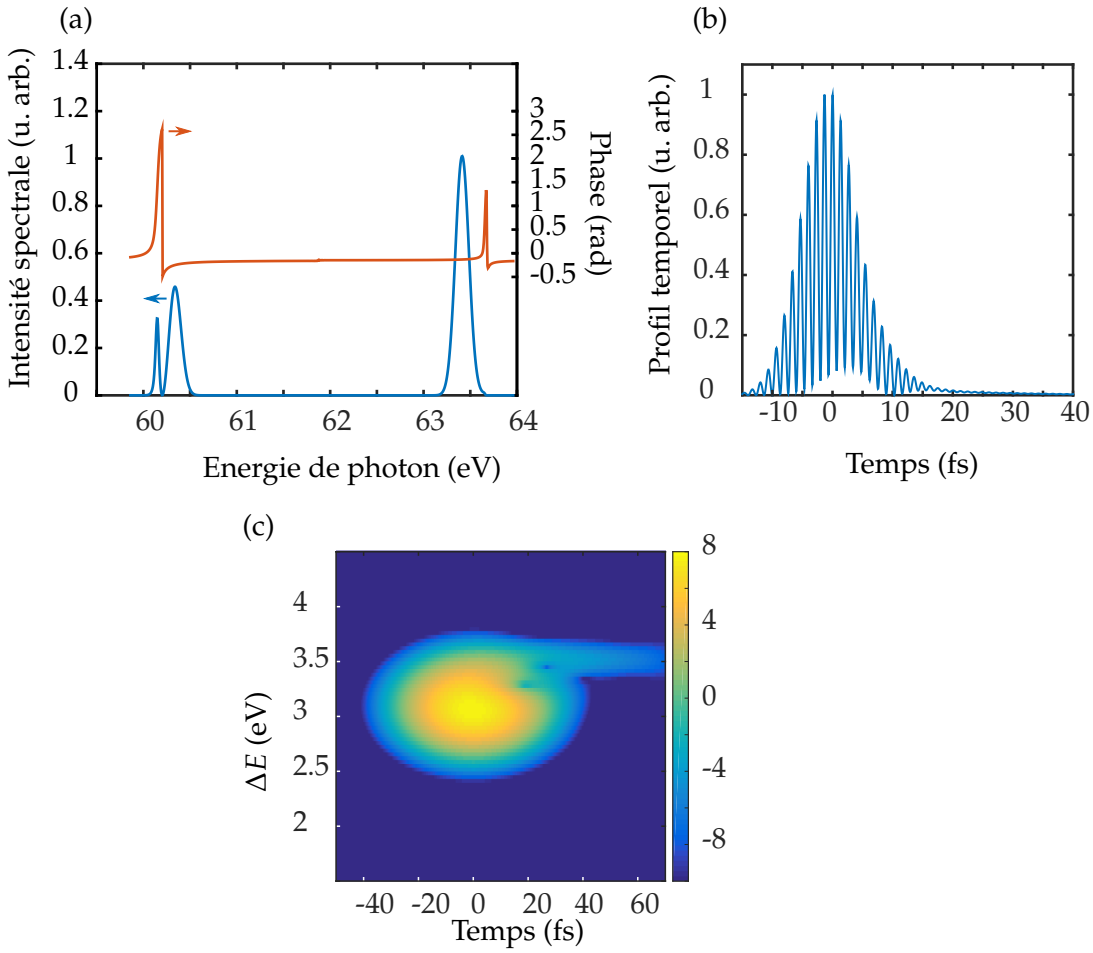

FIGURE 8.16: Modèle simple du paquet d'onde à deux résonances. (a) Intensité (bleu) et phase (orange) spectrales du paquet d'onde simulé. (b) Profil temporel du paquet d'onde à deux résonances simulé. (c) Spectrogramme des oscillations de (b) avec une fenêtre gaussienne de 20 fs à mi-hauteur, en échelle logarithmique.

convolué à chaque délai τ par une gaussienne de largeur à mi-hauteur en intensité 20 meV représentant la fonction d'appareil du spectromètre, au lieu des 100 meV expérimentaux. Le spectrogramme obtenu est analysé de la même manière que les données expérimentales avec la méthode Rainbow RABBIT et les amplitudes et phases sont représentées figure 8.16a. La transformée de Fourier (équation 8.17) est appliquée pour obtenir le profil temporel de la figure 8.16b. Sans l'élargissement spectral causé par le spectromètre ou l'IR d'habillage, on observe des oscillations bien après la fin de l'impulsion d'excitation, jusqu'à plus de 40 fs. L'analyse temps-fréquence de ces oscillations par la même procédure que figure 8.15 est représentée figure 8.16c et montre clairement les deux fréquences d'oscillation discutées précédemment : $\Delta E \approx 3.1$ eV $= 2\hbar\omega$ centrée autour de $t = 0$ et $\Delta E \approx 3.5$ eV persistant jusqu'à $t > 60$ fs avec un trou vers $t \approx 20$ fs matérialisant l'interférence.

8.3 Influence de l'intensité d'habillage sur le profil de raie

La modification des profils de raie induite par laser est un phénomène très étudié par l'optique quantique. Un champ laser peut modifier les propriétés d'absorption et de dispersion d'un milieu, par exemple pour donner lieu à de la transparence induite électromagnétiquement [Fleischhauer et al., 2005], ou bien permettre de changer un profil de raie lorentzien en un profil de Fano [Szymanowski et al., 1995]. En utilisant la spectroscopie d'absorption transitoire (voir chapitre 9), [Ott et al., 2013] ont montré que dans le cas d'une résonance de Fano excitée en présence d'un champ laser intense, la réponse dipolaire[3] s'écrit :

$$d_{Fano}(t) \propto c_q \delta(t) + \exp\left[-\frac{\Gamma}{2}t + i\left(-\frac{E_R}{\hbar}t + \varphi(q) + \varphi_{\text{pond}}\right)\right] \tag{8.23}$$

où la phase $\varphi(q)$ est relié au paramètre d'asymétrie de Fano q par

$$\varphi(q) = 2\arg(q - i) \tag{8.24}$$

et la phase pondéromotrice φ_{pond} est induite par le laser,

$$\varphi_{\text{pond}} = \int \frac{\Delta E(t)}{\hbar} \mathrm{d}t \tag{8.25}$$

et le décalage en énergie pondéromoteur, pour un champ laser bref $\mathcal{E}(t)$

$$\Delta E(t) = \frac{1}{2} m \left[-\frac{e}{m}\int_{-\infty}^{t} \mathcal{E}(t')\mathrm{d}t'\right]^2 \tag{8.26}$$

C'est-à-dire que le déplacement pondéromoteur de la résonance induit une phase supplémentaire qui s'ajoute à $\varphi(q)$ et modifie donc le paramètre q apparent ; la forme du profil de raie.

La figure 8.17(a) montre le spectre d'absorption de l'hélium lorsque les auteurs focalisent une impulsion attoseconde unique de large bande spectrale au voisinage des résonances doublement excitées sous le seuil N = 2 de He^+. On observe les profils de Fano caractéristiques avec par exemple $q_{sp4^+} = -2.55$. Lorsque une impulsion laser à 730 nm de largeur à mi-hauteur 7 fs est focalisée dans l'hélium à une intensité de $\approx 2 \times 10^{12}$ W/cm^2 juste après l'impulsion attoseconde unique, les profils de raie d'absorption sont modifiés en conséquence (figure 8.17). Le calcul de la phase pondéromotrice dans ces conditions donne $\varphi = -0.85$ rad, le profil de raie observé est quasiment lorentzien ($q_{\text{Lorentz}} = 0$).

Cette correspondance entre q et φ est valable pour des impulsions XUV et IR ultrabrèves. Que se passe-t-il avec un train d'impulsions attosecondes et une impulsion laser plus longue ? Est-il possible d'observer une modification du profil de raie dans un schéma de type RABBIT, c'est-à-dire en spectroscopie de photo-ionisation plutôt qu'en spectroscopie d'absorption transitoire ? L'interprétation en terme de phase pondéromotrice s'applique-t-elle toujours ?

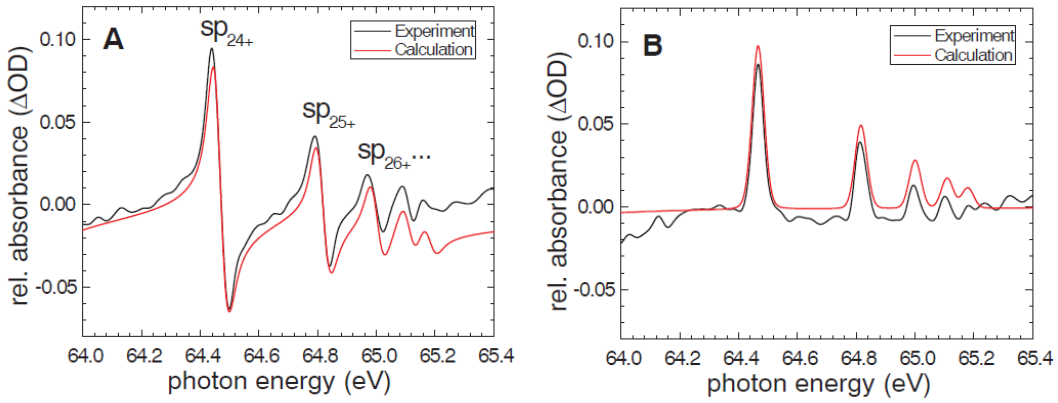

FIGURE 8.17: Modification du profil d'absorption des résonances doublement excitées de l'hélium. (a) Spectre d'absorption d'une impulsion attoseconde unique large bande de l'hélium en l'absence de champ laser. (b) Spectre d'absorption de l'hélium lorsqu'une impulsion de 7 fs à 730 nm est focalisée à une intensité de $\approx 2 \times 10^{12}$ W/cm^2 5 fs après l'impulsion XUV. Extrait de [Ott et al., 2013].

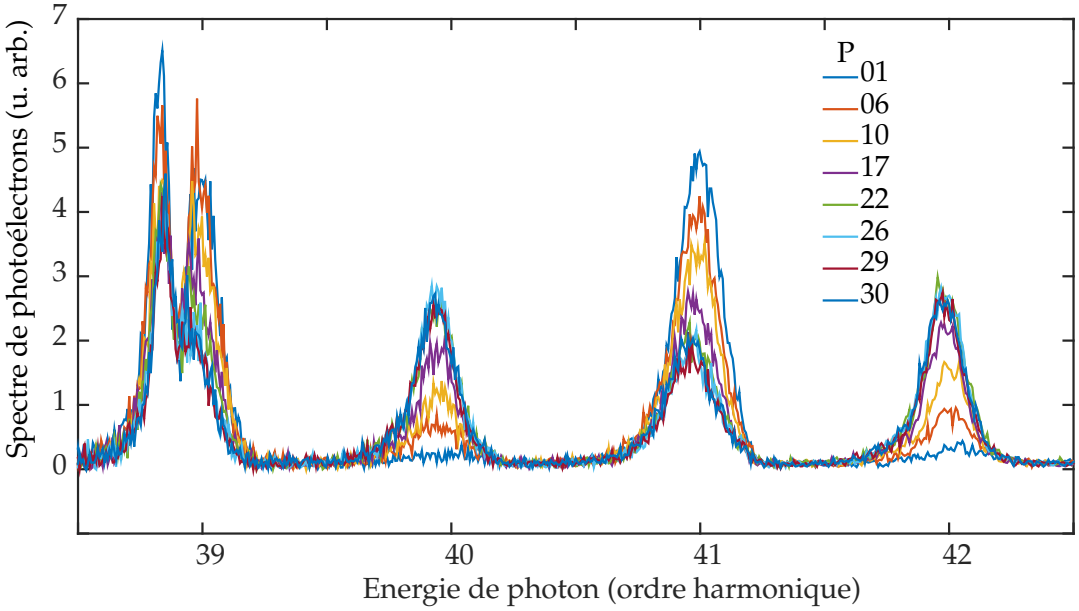

FIGURE 8.18: Spectres de photoélectrons de l'hélilum lorsque l'harmonique 39 est résonante avec l'état $2s2p$ pour différentes puissances du faisceau laser d'habillage P. La valeur de P indiquée correspond à la puissance en mW mesurée derrière le spectromètre de photoélectrons. Le délai entre le faisceau de génération et le faisceau d'habillage est stabilisé activement et est identique dans tous les cas.

Modification du paramètre q avec l'intensité d'habillage À Lund nous avons pu tirer profit de la stabilisation active du délai entre les impulsions XUV et IR d'habillage pour mesurer des spectres de photoélectrons à délai constant en faisant varier l'intensité de l'impulsion d'habillage. Le dispositif expérimental est identique au dispositif RABBIT. L'intensité de l'habillage est variée en tournant une

3. Dans le chapitre 9, nous verrons que la spectroscopie d'absorption transitoire est sensible à la partie imaginaire de la réponse dipolaire $d = \langle\psi(t)|\hat{d}|\psi(t)\rangle$.

lame demie-onde devant un polariseur, ce qui ne modifie pas le délai ni la taille de la tâche focale dans le spectromètre de photoélectrons. La figure 8.18 montre les spectres de photoélectrons mesurés lorsque l'harmonique 39 est résonante avec l'état $2s2p$ de l'hélium (λ = 797 nm, largeur de bande IR 85 nm) pour plusieurs intensités d'habillage. Dans ces conditions, l'harmonique 41 n'est pas résonante avec l'état $sp3+$. La grandeur P est la puissance mesurée derrière le hublot après le spectromètre de photoélectrons, en mW. Malheureusement nous n'avons pas de correspondance exacte entre P et l'intensité de l'IR d'habillage dans l'hélium, ce qui ne permet pas d'étude quantitative. Lorsque P augmente, on observe évidemment l'augmentation du signal des pics satellites et la diminution du signal de l'harmonique non résonante 41 jusqu'à P = 22 mW. Le signal des pics satellites et de H_{41} reste alors identique lorsque l'intensité augmente de 22 à 30 mW. La forme du pic de photoélectrons correspondant à l'harmonique 41 n'est pas modifiée lorsque P augmente. Cependant, on observe une grande modification de la forme du pic résonant avec l'intensité d'habillage.

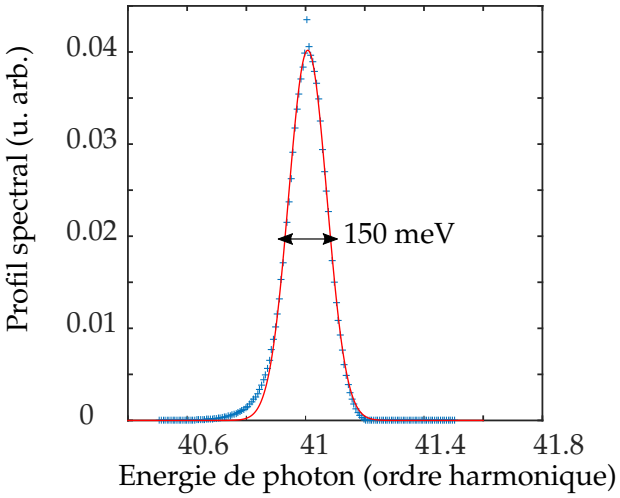

FIGURE 8.19: Fonction d'appareil obtenue par l'algorithme de déconvolution aveugle de l'harmonique 41 à la puissance minimale (P = 1 mW).

Afin de quantifier cette modification du profil, nous avons calculé le paramètre q correspondant à la forme observée à chaque intensité selon la procédure suivante : Le profil de l'harmonique émise n'étant pas une gaussienne parfaite, l'harmonique non résonante 41 à P minimale est utilisée pour déterminer la forme du profil harmonique. Le pic de photoélectrons mesuré à l'énergie de H_{41} est le profil harmonique multiplié par la section efficace de l'hélium à cette énergie (considérée constante), convolué par la fonction d'appareil de la bouteille magnétique. Le spectre de photoélectrons est donc déconvolué de la fonction d'appareil avec un algorithme de déconvolution aveugle (fonction *deconvblind* de Matlab) pour obtenir le profil harmonique. La fonction d'appareil à l'énergie de l'harmonique 41 (énergie cinétique des électrons ≈ 5.9 eV) obtenue par l'algorithme est représentée figure 8.19 et possède une largeur à mi-hauteur de 150 meV, soit $\Delta E/E$ = 0.150/5.9 = 0.025. Le profil harmonique est décalé de deux photons à la position de l'harmonique résonante 39, puis multiplié par un profil de Fano avec Γ = 37 meV et l'énergie de

la résonance fixés, et enfin convolué avec une gaussienne correspondant à la fonction d'appareil à l'énergie de l'harmonique 39 ($\Delta E/E = 0.025$ et $E = 2.8$ eV soit $\Delta E = 70$ meV). La valeur de q est optimisée sur la différence entre le profil calculé et le spectre mesuré.

$$S = \left[\mathrm{H}(E_{41} - 2\hbar\omega) \times \left(\frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2}\right)\right] * \left[\mathrm{e}^{-(E_{41}-2\hbar\omega)^2/(\sqrt{2\ln 2}\Delta E)^2}\right] \tag{8.27}$$

Les spectres mesurés sont comparés aux résultats de l'optimisation sur la figure 8.20(a), et les valeurs de q correspondantes pour les différentes intensités sont représentées figure 8.20(b). À l'intensité minimale, $q = q_{2s2p} = -2.77$. Lorsque l'intensité d'habillage augmente, le spectre de photoélectrons devient moins asymétrique, ce qui correspond à une diminution de la valeur absolue de q.

Par ailleurs, nous avons également effectué un spectrogramme RABBIT dans les conditions de forte intensité d'habillage. Nous avons appliqué la procédure de détermination du paramètre q effectif de l'harmonique résonante décrite ci-dessus à chaque spectre du spectrogramme. Les profils harmoniques à chaque délai sont visibles sur la figure 8.21, et le paramètre q correspondant est indiqué sur la figure 8.22(a). q varie en fonction du délai IR-XUV τ, et semble osciller à la fréquence 2ω. Les oscillations de q semblent légèrement déphasées par rapport aux oscillations du signal de l'harmonique non résonante 41 tracées sur la figure 8.22(b).

L'interprétation de ces observations reste ouverte pour le moment. Des simulations dans l'approximation du champ fort sont en cours, en collaboration avec M. Dahlström de l'université de Lund.

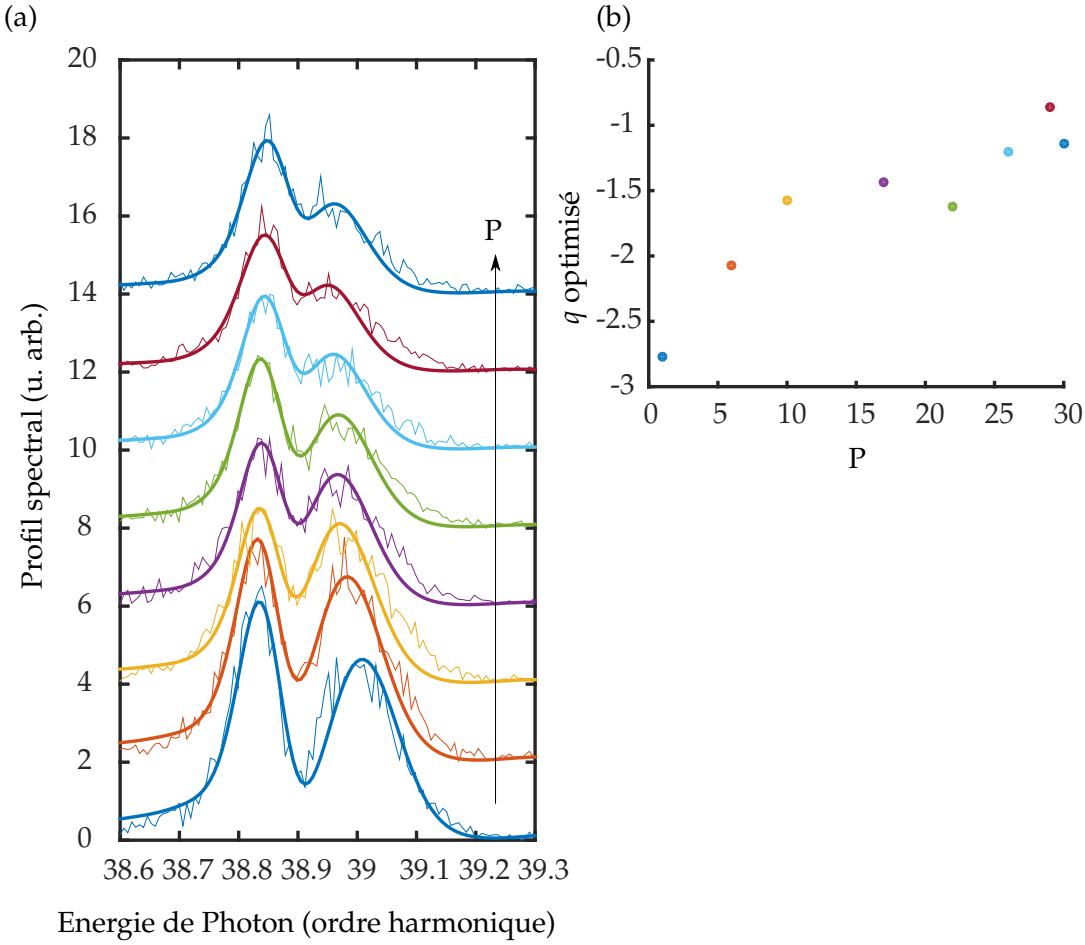

FIGURE 8.20: Optimisation du paramètre q en fonction de la puissance d'habillage. (a) Profil de l'harmonique 39 mesuré et résultat de l'optimisation de q. Pour plus de visibilité les spectres sont décalés verticalement. (b) Valeur de q correspondante.

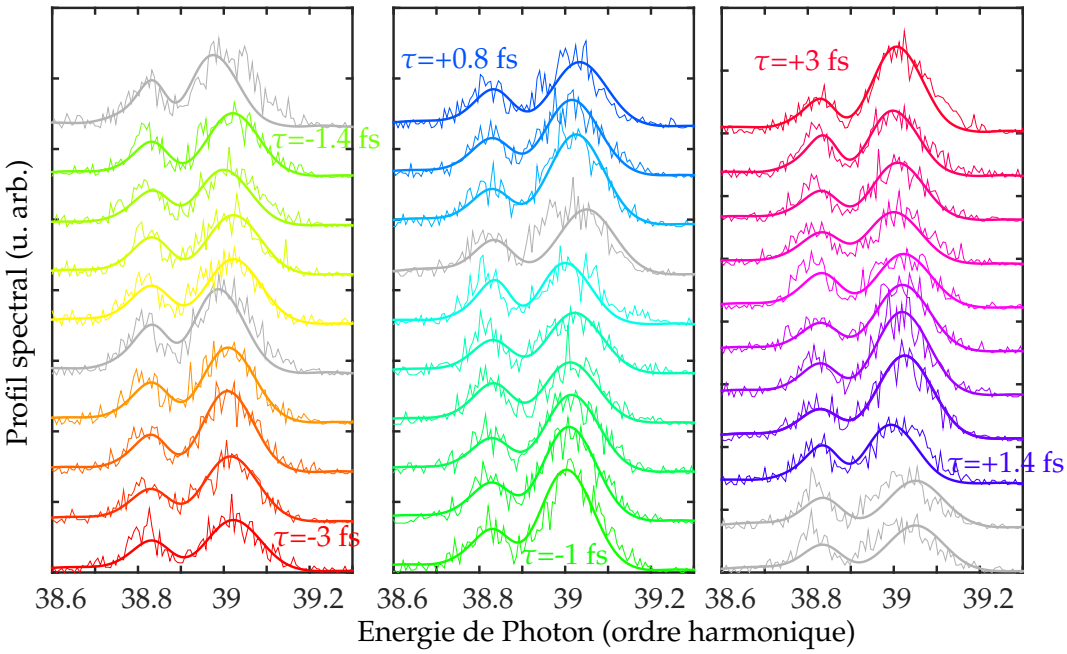

FIGURE 8.21: Profil de l'harmonique 39 mesuré au cours du spectrogramme RABBIT, par pas de 0.2 fs, et résultat de l'optimisation du paramètre q à chaque délai. Les spectres sont décalés verticalement et horizontalement pour plus de visibilité. Les courbes grisées ne sont pas considérées par la suite en raison du désaccord entre le résultat de l'optimisation et la mesure.

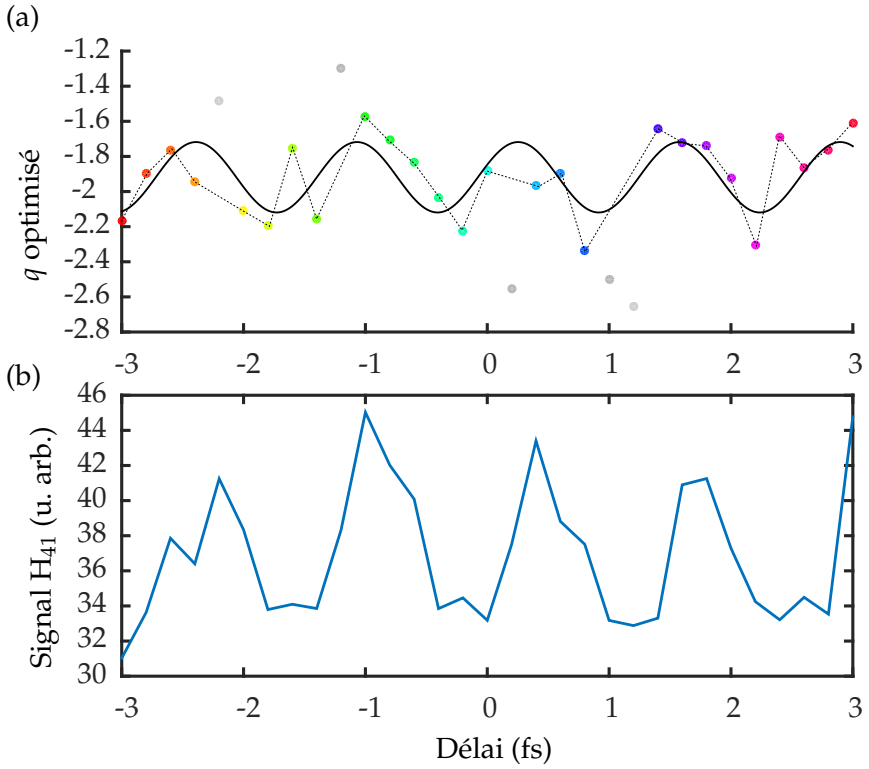

FIGURE 8.22: (a) Paramètre q optimisé à chaque délai correspondant à la figure 8.21 (points colorés). Les valeurs grisées ne sont pas prises en compte pour l'ajustement sinusoidal (courbe noire). (b) Signal total de l'harmonique 41 en fonction du délai.

CHAPITRE 9

COMPARAISON DES SPECTROSCOPIES DE PHOTO-IONISATION ET D'ABSORPTION TRANSITOIRE ATTOSECONDE POUR L'ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE D'AUTO-IONISATION DE L'HÉLIUM

Dans le même numéro de la revue *Science*, deux articles étudiant la construction du profil de Fano de la résonance$2s2p$ de l'hélium au cours du temps par deux méthodes différentes ont été publiés. Le premier, [Gruson et al., 2016], utilise la photo-ionisation et la technique Rainbow RABBIT, et ses résultats ont été présentés aux chapitres 6 et 7.

Une seconde méthode proposée par [Kaldun et al., 2016] utilise l'absorption transitoire attoseconde. La génération d'harmoniques d'ordre élevé dans un premier gaz à partir d'une impulsion visible-IR de 7 fs produit un spectre XUV large autour de 60 eV. L'impulsion XUV attoseconde est focalisée dans une cellule d'hélium et excite la transition vers l'état auto-ionisant. Une seconde impulsion IR de 7 fs très intense ($\approx 10^{13}$ W/cm^2) modifie la réponse dipolaire en interrompant brutalement l'auto-ionisation par ionisation multiphotonique. L'absorbance, reliée à la partie imaginaire de la réponse dipolaire, est mesurée grâce à un spectromètre à réseau en fonction du délai XUV - IR (figure 9.1).

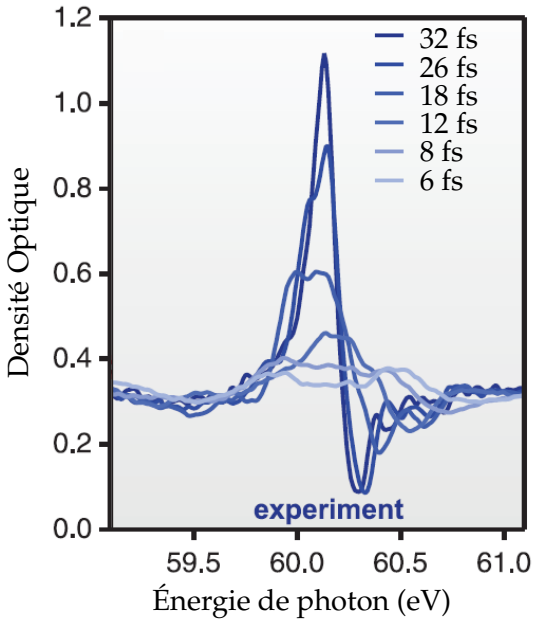

FIGURE 9.1: Évolution du profil d'absorption au voisinage de la résonance $2s2p$ de l'hélium en fonction du délai entre une impulsion XUV attoseconde qui excite la résonance et une impulsion IR brève et intense qui interrompt le processus d'auto-ionisation. Adapté de [Kaldun et al., 2016].

Si ces deux expériences s'intéressent au même processus : l'auto-ionisation de l'hélium *via* la résonance $2s2p$, les observables mesurées sont en revanche différentes. La première mesure l'amplitude et la phase du paquet d'ondes électronique qui nait dans le continuum et est "éjecté" de l'atome, et reconstruit la modification de son spectre au cours du temps (figure 7.4). En quelque sorte, l'auto-ionisation est étudiée *de l'extérieur*. La seconde observe l'évolution temporelle de la réponse dipolaire (figure 9.1), qui est déterminée par la dynamique électronique près du noyau et fournit donc une vision de l'auto-ionisation *de l'intérieur* de l'atome. Dans ce chapitre, on souhaite déterminer analytiquement et numériquement si ces deux dynamiques sont identiques à l'échelle attoseconde. Pour ces développements, nous nous appuierons sur [Chu et Lin, 2010], [Kaldun et al., 2016] et [Caillat et Taïeb, 2017].

9.1 Absorption transitoire attoseconde

9.1.1 Section efficace et réponse dipolaire

La spectroscopie d'absorption mesure la section efficace d'absorption $\sigma(\omega)$. D'après la loi de Beer-Lambert, l'intensité du champ XUV $\mathcal{E}(t,z) = \mathcal{E}_0\, \mathrm{e}^{i(\omega t - kz)}$ après propagation sur une distance l dans un milieu de densité ρ est donnée par

$$I_T(t,l) = I_0\, \mathrm{e}^{-\sigma(\omega)\rho l} \tag{9.1}$$

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left| \mathcal{E}_0 \mathrm{e}^{i(\omega t + \mathcal{R}e[k]l)} \mathrm{e}^{-\mathcal{I}m[k]l} \right|^2 = I_0\, \mathrm{e}^{-\sigma(\omega)\rho l} \tag{9.2}$$

$$2\,\mathcal{I}m[k] = \sigma(\omega)\rho \tag{9.3}$$

Avec $\mathcal{I}m[k] = \frac{\omega}{c}\mathcal{I}m[n(\omega)] = \frac{\omega}{c}\mathcal{I}m[\sqrt{1+\chi(\omega)}]$, après un développement limité au premier ordre de l'indice de réfraction [Kaldun, 2014], on a

$$\sigma(\omega) \approx \frac{\omega}{c\rho}\mathcal{I}m[\chi(\omega)] \tag{9.4}$$

Soit finalement :

$$\boxed{\sigma(\omega) \approx \frac{\omega}{\epsilon_0 c}\,\mathcal{I}m\left[\frac{< d(\omega) >}{\mathcal{E}(\omega)}\right]} \tag{9.5}$$

où $< d(\omega) >$ est la valeur moyenne de l'opérateur dipolaire dans l'état considéré $|\Phi\rangle$, et est relié par transformée de Fourier au dipôle temporel induit, dans l'approximation dipolaire

$$< d(\omega) > = \int_{-\infty}^{+\infty} < \tilde{d}(t) > \mathrm{e}^{i\omega t} \mathrm{d}t \tag{9.6}$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \Phi(t) | z | \Phi(t) \rangle\, \mathrm{e}^{i\omega t} \mathrm{d}t \tag{9.7}$$

en supposant le champ polarisé selon l'axe z.

9.1.2 Réponse dipolaire dépendante du temps au voisinage d'une résonance de Fano

Fonction d'onde dans la base des configurations D'après le chapitre 4, les fonctions propres de l'hamiltonien décrit par les équations 4.3 s'écrivent, en fonction des configurations de l'état lié $|\varphi\rangle$ et du continuum $|\psi_{E'}\rangle$

$$|\Psi_E\rangle = a_E\,|\varphi\rangle + \int b_{E'}\,|\psi_{E'}\rangle\,\mathrm{d}E' \tag{9.8}$$

avec les expressions des coefficients a_E et $b_{E'}$ données au chapitre 4. Dans la suite on suppose que le couplage entre l'état lié et le continuum noté $V_{E'}$ au chapitre 4 est indépendant de l'énergie, réel et égal à V. On utilise les unités atomiques.

Considérons que le système est ionisé depuis son état fondamental $|g\rangle$ par une impulsion XUV ultra-brève. Après le passage de cette impulsion, la fonction d'onde dépendante du temps caractérisant le système est donnée par

$$|\Phi(t)\rangle = c_g\,\mathrm{e}^{-iE_g t}\,|g\rangle + \int c_E\,\mathrm{e}^{-iEt}\,|\Psi_E\rangle\,\mathrm{d}E \tag{9.9}$$

Les états $|\Psi_E\rangle$ étant fonctions propres du système, les coefficients c_E sont indépendants du temps en l'absence de l'impulsion de pompe. La dynamique de l'auto-ionisation n'est donc pas contenue dans $|c_E|^2$ et l'information temporelle est cachée, bien que l'auto-ionisation ait lieu.

Pour faire apparaître les aspects dépendants du temps, [Chu et Lin, 2010] proposent de décomposer la fonction d'onde $|\Phi(t)\rangle$ non pas sur la base des fonctions propres de l'hamiltonien mais sur la base des configurations $|\varphi\rangle$ et $|\psi_{E'}\rangle$. On a alors

$$|\Phi(t)\rangle = c_g\,\mathrm{e}^{-iE_g t}\,|g\rangle + c_\varphi(t)\,|\varphi\rangle + \int c_{E'}(t)\,|\psi_{E'}\rangle\,\mathrm{d}E' \tag{9.10}$$

L'évolution temporelle des coefficients $c_\varphi(t)$ et $c_{E'}(t)$ est gouvernée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps $i\frac{\partial}{\partial t}|\Phi(t)\rangle = H\,|\Phi(t)\rangle$, ce qui conduit aux équations différentielles couplées

$$i\,\frac{\mathrm{d}c_\varphi}{\mathrm{d}t} = E_R\,c_\varphi(t) + \int V\,c_{E'}(t)\,\mathrm{d}E' \tag{9.11}$$

$$i\,\frac{\mathrm{d}c_{E'}}{\mathrm{d}t} = V\,c_\varphi(t) + E'\,c_{E'}(t) \tag{9.12}$$

En supposant connues les conditions initiales $c_\varphi^{(0)} = \langle\varphi|\Phi(t=0)\rangle$ et $c_{E'}^{(0)} = \langle\psi_{E'}|\Phi(t=0)\rangle$, la solution est donnée par

$$c_\varphi(t) = \left(c_\varphi^{(0)}\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} + \int c_{E'}^{(0)}\,g_{E'}(t)\mathrm{d}E'\right)\mathrm{e}^{-iE_R t} \tag{9.13}$$

$$c_{E'}(t) = \left(c_\varphi^{(0)}g_{E'}(t) + \int c_E^{(0)}f_{EE'}(t)\mathrm{d}E\right)\mathrm{e}^{-iE_R t} + c_{E'}^{(0)}\mathrm{e}^{-iE't} \tag{9.14}$$

Avec les fonctions g_E et $f_{EE'}$

$$g_E(t) = \frac{V}{E - E_R + i\frac{\Gamma}{2}}\left(\mathrm{e}^{-i(E-E_R)t} - \mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t}\right) \tag{9.15}$$

$$f_{EE'}(t) = \frac{V}{E' - E}\left(g_{E'}(t) - g_E(t)\right) \tag{9.16}$$

Si l'on considère que le continuum initial est plat, c'est-à-dire que $c_{E'}^{(0)}$ est une constante et ne dépend pas de l'énergie au voisinage de la résonance, les expressions précédentes se simplifient. En utilisant l'énergie réduite ϵ définie au chapitre 4, et le paramètre q :

$$q = \frac{\langle \Phi | z | g \rangle}{\pi V^* \langle \psi_{E'} | z | g \rangle} \tag{9.17}$$

Dans le cas d'un couplage V constant et réel, l'état lié "modifié par le continuum" $|\Phi\rangle$ s'identifie à l'état lié $|\varphi\rangle$ et on a :

$$q = \frac{\langle \varphi | z | g \rangle}{\pi V \langle \psi_{E'} | z | g \rangle} = \frac{c_\varphi^{(0)}}{\pi V c_{E'}^{(0)}} \tag{9.18}$$

on a [1]

$$c_\varphi(t) = c_\varphi^{(0)} \left(1 - \frac{i}{q}\right) \mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} \, \mathrm{e}^{-iE_R t} \tag{9.19}$$

$$c_\epsilon(t) = \frac{c_\epsilon^{(0)}}{\epsilon + i} \left[(q+\epsilon)\mathrm{e}^{-i\frac{\Gamma}{2}\epsilon t} - (q-i)\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} \right] \mathrm{e}^{-iE_R t} \tag{9.20}$$

$|c_\varphi(t)|^2$ décroit exponentiellement avec la durée de vie $1/\Gamma$, reflétant la décroissance de l'état lié. Les variations temporelles de $|c_\epsilon(t)|^2$ sont plus complexes et contiennent la dynamique complète de l'auto-ionisation, incluant les couplages entre l'état lié et le continuum ainsi qu'entre différentes énergies du continuum *via* l'état lié. Le comportement aux temps longs de $|c_\epsilon(t)|^2$ converge vers le profil de raie de Fano :

$$\lim_{t \to +\infty} |c_\epsilon(t)|^2 = |c_\epsilon^{(0)}|^2 \frac{(\epsilon + q)^2}{1 + \epsilon^2} \tag{9.21}$$

Calcul de la réponse dipolaire À partir des équations 9.19 et 9.20, on peut calculer la réponse dipolaire temporelle pour la fonction d'onde $|\Phi(t)\rangle$ (équation 9.10) [Kaldun et al., 2016]

$$< \tilde{d}(t) >= \langle \Phi(t) | z | \Phi(t) \rangle \tag{9.22}$$

Seuls $|g\rangle$ et $|\varphi\rangle$, et $|g\rangle$ et $|\psi_E\rangle$ sont couplés radiativement. On note $\Omega_R = E_R - E_g$. D'où

$$\begin{aligned} < \tilde{d}(t) >= {} & c_g^* \, c_\varphi^{(0)} \left(1 - \frac{i}{q}\right) \mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} \, \mathrm{e}^{-i\Omega_R t} \langle g | z | \varphi \rangle \\ & + c_g^* \, c_\epsilon^{(0)} \, \mathrm{e}^{-i\Omega_R t} \int \frac{1}{\epsilon + i} \left[(q+\epsilon)\mathrm{e}^{-i\frac{\Gamma}{2}\epsilon t} - (q-i)\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} \right] \langle g | z | \psi_E \rangle \, \mathrm{d}E \\ & + c_g \, c_\varphi^{(0)*} \left(1 + \frac{i}{q}\right) \mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} \, \mathrm{e}^{i\Omega_R t} \langle g | z | \varphi \rangle^* \\ & + c_g \, c_\epsilon^{(0)*} \, \mathrm{e}^{i\Omega_R t} \int \frac{1}{\epsilon - i} \left[(q+\epsilon)\mathrm{e}^{i\frac{\Gamma}{2}\epsilon t} - (q+i)\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} \right] \langle g | z | \psi_E \rangle^* \, \mathrm{d}E \end{aligned} \tag{9.23}$$

On s'intéresse au champ rayonné au voisinage de la résonance, soit $\Omega \approx \Omega_R$. Les deux derniers termes de l'expression 9.23 oscillent à la fréquence $\Omega + \Omega_R \gg \Omega -$

1. On remarque ici que la limite de $c_\varphi(t)$ pour $t \to 0$ n'est pas égale à $c_\varphi^{(0)}$, c_φ est donc discontinue en $t = 0$. Ceci est dû à l'intégration de g_E sur une gamme spectrale infinie alors qu'en pratique seule une gamme d'énergie de largeur de l'ordre de Γ doit être prise en compte.

Ω_R et se moyennent rapidement à zéro. En appliquant l'approximation de l'onde tournante, on peut négliger ces deux derniers termes devant les deux premiers.

$$< \tilde{d}(t) >= c_g^* \, c_\varphi^{(0)} \, \langle g|z|\varphi\rangle \, \mathrm{e}^{-i\Omega_R t} \times \left[\left(1 - \frac{i}{q}\right) \mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} + \frac{c_\epsilon^{(0)}}{c_\varphi^{(0)}} \int \frac{(q+\epsilon)\mathrm{e}^{-i\frac{\Gamma}{2}\epsilon t} - (q-i)\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t}}{\epsilon + i} \frac{\langle g|z|\psi_E\rangle}{\langle g|z|\varphi\rangle} \mathrm{d}E \right] \tag{9.24}$$

En utilisant l'expression 9.18,

$$< \tilde{d}(t) >= c_g^* \, c_\varphi^{(0)} \, \langle g|z|\varphi\rangle \, \mathrm{e}^{-i\Omega_R t} \times \left[\left(1 - \frac{i}{q}\right) \mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} + \frac{1}{(\pi q V)^2} \underbrace{\int \frac{(q+\epsilon)\mathrm{e}^{-i\frac{\Gamma}{2}\epsilon t} - (q-i)\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t}}{\epsilon + i} \mathrm{d}E}_{I} \right] \tag{9.25}$$

Par souci de clarté l'intégrale est calculée ici séparément :

$$I = \int \frac{q + \epsilon + i - i}{\epsilon + i} \mathrm{e}^{-i\frac{\Gamma}{2}\epsilon t} \, \mathrm{d}E - (q-i)\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} \int \frac{\mathrm{d}E}{\epsilon + i} \tag{9.26}$$

$$= \int \mathrm{e}^{-i\frac{\Gamma}{2}\epsilon t} \, \mathrm{d}\epsilon + (q-i) \int \frac{\mathrm{e}^{-i\frac{\Gamma}{2}\epsilon t}}{\epsilon + i} \, \mathrm{d}\epsilon - (q-i)\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} \int \frac{\mathrm{d}\epsilon}{\epsilon + i} \tag{9.27}$$

$$= \frac{\Gamma}{2} \left[\frac{2}{\Gamma} \times 2\pi\delta(t) + (q-i) \times (-2i\pi \mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t}) - (q-i)\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} \times (-i\pi) \right] \tag{9.28}$$

$$= 2\pi\delta(t) - \frac{\Gamma}{2} i\pi \, (q-i)\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} \tag{9.29}$$

D'où

$$< \tilde{d}(t) >= c_g^* \, c_\varphi^{(0)} \, \langle g|z|\varphi\rangle \, \mathrm{e}^{-i\Omega_R t} \frac{1}{q^2} \times \left[q(q-i)\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} + \frac{2}{\Gamma\pi} \left(2\pi\delta(t) - \frac{\Gamma}{2} i\pi \, (q-i)\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} \right) \right] \tag{9.30}$$

$$\boxed{< \tilde{d}(t) >= c_g^* \, c_\varphi^{(0)} \, \langle g|z|\varphi\rangle \, \mathrm{e}^{-i\Omega_R t} \frac{1}{q^2} \left[\frac{4}{\Gamma}\delta(t) + (q-i)^2 \, \mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} \right]} \tag{9.31}$$

Ici on suppose que $\langle\varphi|z|g\rangle$ est réel. On considère que l'excitation XUV est infiniment brève, donc son spectre est réel. Donc d'après la théorie des perturbations au premier ordre, $c_\varphi^{(0)}$ est imaginaire pur. On obtient alors [2]

$$\boxed{< \tilde{d}(t) > \propto i \left[2\delta(t) + \frac{\Gamma}{2}(q-i)^2 \, \mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}t} \mathrm{e}^{-i\Omega_R t} \right]} \tag{9.32}$$

2. [Ott et al., 2013] proposent un calcul différent de cette expression du dipôle temporel en appliquant le théorème de Kramers-Kronig à la section efficace d'absorption et en calculant la transformée de Fourier du dipôle spectral obtenu. Remarquons cependant que les expressions de [Ott et al., 2013] et 9.32 diffèrent d'un facteur 2 devant le terme $\delta(t)$.

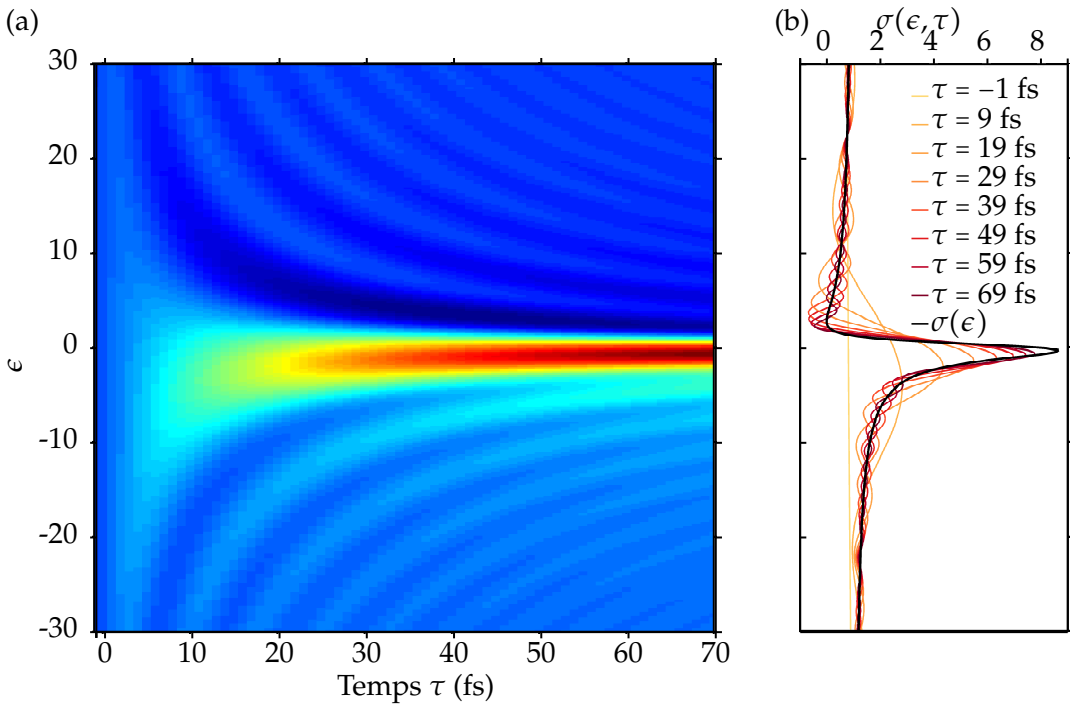

FIGURE 9.2: (a) Section efficace d'absorption $\sigma(\epsilon,\tau)$ calculée à partir de l'expression 9.38 dans le cas de la résonance $2s2p$ de l'hélium (Γ = 37 meV, $q = -2.77$, voir tableau 4.1). (b) Coupes de (a) toutes les 10 fs (courbes orange à rouge) et section efficace de Fano (noir). Quand τ augmente, $\sigma(\epsilon,\tau)$ converge vers la section efficace de Fano. Ces courbes sont directement comparables aux mesures de [Kaldun et al., 2016] présentées figure 9.1.

Section efficace d'absorption dépendante du temps On calcule maintenant la section efficace d'absorption à partir de la relation 9.5. On considère une excitation temporelle de type Dirac, soit $\mathcal{E}(\Omega) \approx$ constante. On s'intéresse à la section efficace au voisinage de la résonance et on a alors le facteur Ω de l'expression 9.5 $\approx$ constante également. D'où

$$\sigma(\Omega) \propto \mathcal{I}m < d(\Omega) > \tag{9.33}$$

$$\int_0^{+\infty} e^{i\Omega t} < \tilde{d}(t) > dt = 2i \int_0^{+\infty} e^{i\Omega t}\delta(t)dt + \frac{\Gamma}{2} i\,(q-i)^2 \int_0^{+\infty} e^{i\Omega t} e^{-\frac{\Gamma}{2}t} e^{-i\Omega_R t} dt \tag{9.34}$$

$$= i + \frac{\Gamma}{2} i\,(q-i)^2 \times \frac{2}{\Gamma}\frac{1}{1-i\epsilon} \tag{9.35}$$

Avec $\epsilon = \frac{\Omega-\Omega_R}{\Gamma/2}$. Finalement, on retrouve l'expression du profil de Fano

$$\sigma(\epsilon) \propto \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} \tag{9.36}$$

Si l'on s'intéresse à l'observable d'une expérience d'absorption transitoire, il faut considérer une impulsion IR ultra-brève $\mathcal{E}_L$ à $t = \tau$, suffisamment intense pour ioniser entièrement le système. On tronque donc la transformée de Fourier en $t = \tau$ et

on obtient (figure 9.2)

$$\sigma(\epsilon,\tau) \propto \mathcal{I}m\left[i + i\,(q-i)^2 \times \frac{1}{i\epsilon - 1}(\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}(1-i\epsilon)\tau} - 1)\right] \tag{9.37}$$

$$\boxed{\begin{aligned}\sigma(\epsilon,\tau) \propto & \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} \\ & - \frac{1}{1+\epsilon^2}\left[(q^2+2q\epsilon-1)\cos(\epsilon\frac{\Gamma}{2}\tau) + (2q+\epsilon-\epsilon q^2)\sin(\epsilon\frac{\Gamma}{2}\tau)\right]\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}\tau}\end{aligned}} \tag{9.38}$$

L'équation 9.38 s'écrit comme la somme du profil de Fano et d'un terme oscillant dont la fréquence spectrale d'oscillation augmente avec τ, et dont l'amplitude décroit avec une durée de vie $2/\Gamma$ c'est-à-dire deux fois la durée de vie de la résonance. Ces oscillations sont la manifestation de la perturbation de la décroissance libre de l'induction ("*free induction decay*") due à l'interruption brutale de la réponse dipolaire [Beck et al., 2015]. On retrouve évidemment que cette quantité converge vers le profil de Fano aux temps longs

$$\lim_{\tau\to+\infty} \sigma(\epsilon,\tau) = \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} \tag{9.39}$$

9.2 Photo-ionisation

On rappelle ici l'expression 7.25 utilisée pour déterminer la construction du spectre de photoélectrons au cours du temps, en unités atomiques

$$W(E,\,\tau) = \int_{-\infty}^{\tau} \tilde{M}^{\mathrm{res}}(t) \times \mathrm{e}^{iEt}\,\mathrm{d}t$$

Avec $\tilde{M}^{\mathrm{res}}(t)$ défini par les équations 7.22 et 7.23

$$M^{\mathrm{res}}(E) = \mathcal{R}(\epsilon) \times \mathcal{H}(E)$$
$$\tilde{M}^{\mathrm{res}}(t) = \left[\tilde{\mathcal{R}} * \tilde{\mathcal{H}}\right](t)$$

$\mathcal{R}(\epsilon)$ étant le facteur résonant introduit au chapitre 5,

$$\mathcal{R}(\epsilon) = \frac{\epsilon+q}{\epsilon+i}$$

Afin de faciliter la comparaison avec la partie précédente, on considère une impulsion d'excitation XUV infiniment brève $\tilde{\mathcal{H}}(t) = \delta(t)$. On a alors $\tilde{M}^{\mathrm{res}}(t) = \tilde{\mathcal{R}}(t)$.

$$\begin{aligned}
W(E,\,\tau) &= \int_{-\infty}^{\tau} \tilde{\mathcal{R}}(t) \times \mathrm{e}^{iEt}\,\mathrm{d}t && (9.40)\\
&= \int_{-\infty}^{\tau} \left[\delta(t) - i\frac{\Gamma}{2}(q-i) \times \exp\left(-iE_R - \frac{\Gamma}{2}\right) \times \vartheta(t)\right]\mathrm{e}^{iEt}\,\mathrm{d}t && (9.41)\\
&= 1 - i\frac{\Gamma}{2}(q-i)\int_{-\infty}^{\tau} \mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}(1-i\epsilon)t}\,\vartheta(t)\mathrm{d}t && (9.42)\\
&= 1 + i(q-i)\frac{1}{1-i\epsilon}\left(\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}(1-i\epsilon)\tau} - 1\right) && (9.43)\\
&= 1 + \frac{q-i}{\epsilon+i}\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}(1-i\epsilon)\tau}\right) && (9.44)\\
&= \frac{\mathrm{e}^{i\frac{\Gamma}{2}\epsilon\tau}}{\epsilon+i}\left((\epsilon+q)\mathrm{e}^{-i\frac{\Gamma}{2}\epsilon\tau} - (q-i)\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}\tau}\right) && (9.45)
\end{aligned}$$

L'observable est le module carré de cette quantité,

$$\boxed{\begin{aligned}|W(E,\,\tau)|^2 = &\frac{(\epsilon+q)^2}{1+\epsilon^2} + \frac{q^2+1}{1+\epsilon^2}\,\mathrm{e}^{-\Gamma\tau} \\ &- 2\,\frac{(\epsilon+q)\sqrt{1+q^2}}{1+\epsilon^2}\cos\left(\frac{\Gamma}{2}\epsilon\tau + \arctan\frac{1}{q}\right)\mathrm{e}^{-\frac{\Gamma}{2}\tau}\end{aligned}} \tag{9.46}$$

Dans cette expression, on retrouve un terme oscillant multiplié par une exponentielle décroissante de durée de vie $2/\Gamma$, mais également un terme non oscillant décroissant avec une durée de vie $1/\Gamma$. $|W(E,\,\tau)|^2$ converge vers le profil de Fano aux temps longs

$$\lim_{\tau\to+\infty} |W(E,\,\tau)|^2 = \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} \tag{9.47}$$

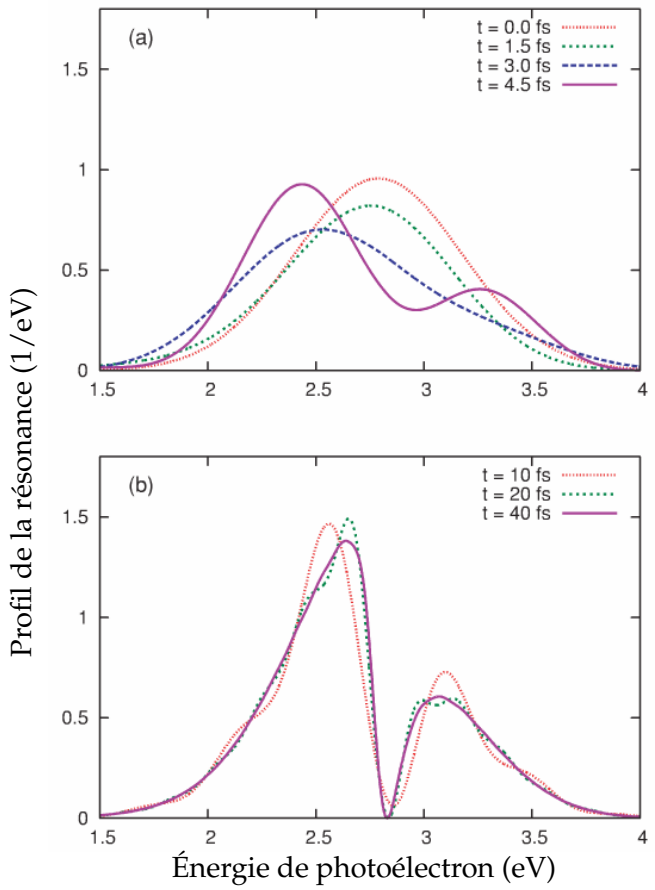

FIGURE 9.3: Évolution temporelle de $|c_\epsilon(t)|^2$ aux temps courts (a) et longs (b) devant la durée de vie dans le cas de la résonance auto-ionisante $2p4s$ du béryllium ($q = -0.52$; $\Gamma = 0.174$ eV ; $\tau = 3.78$ fs ; $E_r = EI(\mathrm{Be}) + 2.789$ eV [Wehlitz et al., 2003]) excitée par une impulsion gaussienne de 2 fs centrée sur l'énergie de la résonance. Aux temps courts, le spectre reproduit celui de l'impulsion de pompe gaussienne, puis on observe progressivement sa déformation et l'apparition de la résonance fenêtre. Cependant, il faut attendre plusieurs dizaines de femtosecondes ($5-10\tau$) pour que le profil mesuré corresponde au profil de Fano. Adapté de [Chu et Lin, 2010].

On remarque que l'expression 9.46 est identique à $|c_\epsilon(t)|^2$ obtenu avec l'équation 9.20, dont l'évolution temporelle est étudiée par [Chu et Lin, 2010] dans le cas d'une impulsion $\delta(t)$ et d'une impulsion gaussienne. Cette quantité est également identique à $P(E,t) = |\langle\psi_E|\Phi(t)\rangle|^2$ de [Wickenhauser et al., 2005]. La figure 9.3 montre la construction du profil de la résonance d'après les résultats des calculs de [Chu et Lin, 2010] dans le cas d'une résonance auto-ionisante du béryllium excitée par une impulsion gaussienne. Ces résultats sont à mettre en parallèle de la construction de la résonance mesurée par [Gruson et al., 2016] et présentés figure 7.4.

9.3 Conclusions

Les expressions de la section efficace d'absorption dépendante du temps $\sigma(\epsilon,\tau)$ (équation 9.38), mesurée par [Kaldun et al., 2016], et de l'intensité du spectre de photoélectrons $|W(E,\tau)|^2$ (équation 9.46), observable de [Gruson et al., 2016], ne sont pas identiques. Ces deux observables convergent naturellement vers le profil de Fano mais leurs dynamiques sont différentes, comme l'illustre la figure 9.4. En particulier, les termes oscillants, bien que de même fréquence, ne présentent ni la même phase ni la même amplitude. $\sigma(\epsilon,\tau)$ peut prendre des valeurs négatives contrairement à $|W(E,\tau)|^2$, qui par ailleurs est beaucoup plus "isobestique". Le temps caractéristique associé à $\sigma(\epsilon,\tau)$ étant $2/\Gamma$, l'absorption transitoire peut être utilisée directement pour mesurer la durée de vie d'un état auto-ionisant [Wang et al., 2010][Bernhardt et al., 2014]. En revanche, les conditions expérimentales utilisées dans les expériences d'absorption transitoires peuvent modifier la dynamique intrinsèque d'auto-ionisation :

- À forte intensité ($\approx 10^{13}$ W/cm^2), l'impulsion IR ionise complètement la résonance, ce qui permet d'accéder à la durée de vie de la résonance et à la construction du profil de raie, comme vu précédemment [Kaldun et al., 2016]. Cependant, même ultra-bref, l'IR ne peut pas interrompre instantanément la réponse dipolaire. Ce "temps de montée" diminue la résolution temporelle.
- Comme observé au chapitre 8, à intensité moyenne ($\approx 10^{12}$ W/cm^2), l'effet Stark du laser décale les énergies des états résonants de $\Delta E(t) = -\frac{e^2}{2m}\int_{-\infty}^{t}\mathcal{E}(t')\mathrm{d}t'$, ce qui conduit à un déphasage de l'émission dipolaire de $\Delta\phi = -\int_{\text{Impulsion}}\frac{\Delta E(t)}{\hbar}\mathrm{d}t$ et une modification du profil de raie [Pabst et al., 2012][Chen et al., 2013][Chu et Lin, 2013][Ott et al., 2013].
- À intensité faible ($\approx 10^{10}$ W/cm^2), le champ laser peut coupler plusieurs états si la largeur de bande le permet, à un ou plusieurs photons selon l'intensité utilisée [Beck et al., 2015]. Ce couplage ajoute des oscillations *temporelles* supplémentaires au signal d'absorption, de fréquence $\frac{\Delta E}{\hbar}$.
- L'impulsion XUV peut être modifiée au cours de sa propagation dans le milieu

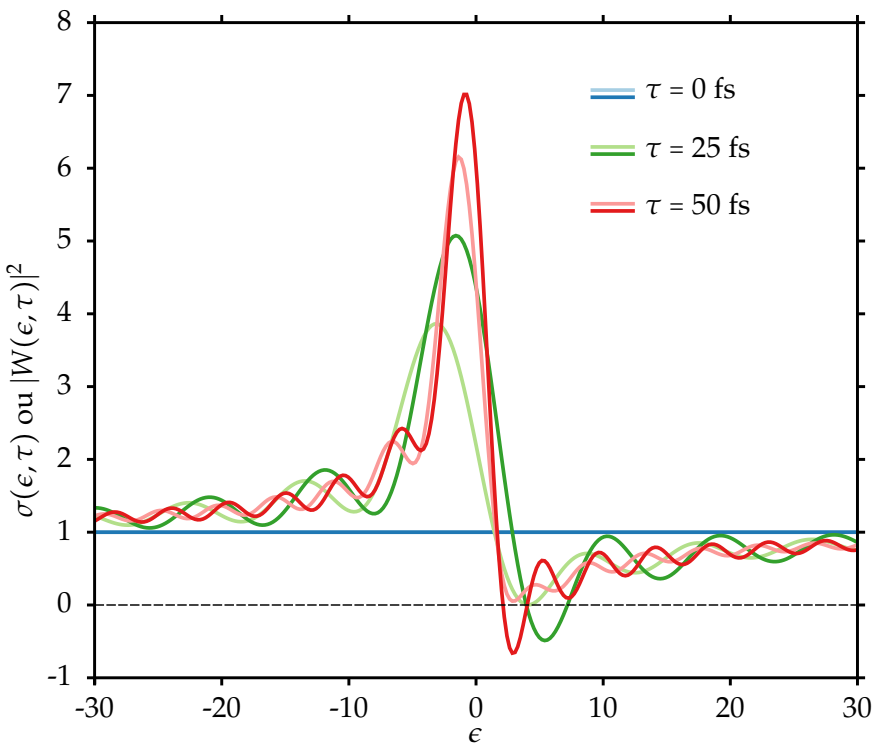

FIGURE 9.4: $|W(\epsilon,\ \tau)|^2$ (couleurs pâles) et $\sigma(\epsilon,\tau)$ (couleurs foncées) calculées dans le cas de la résonance $2s2p$ de l'hélium excitée par une impulsion $\delta(t)$.

dense absorbant[3], causant l'élargissement des raies d'absorption ou l'apparition de nouvelles composantes spectrales [Liao et al., 2015][Liao et al., 2016].

- À haute pression, les collisions peuvent diminuer la durée de vie radiative des résonances, en particulier pour les états de Rydberg [Beaulieu et al., 2017a].

Conclusions de la partie III

Dans cette partie, nous avons présenté une méthode expérimentale dérivée du RABBIT et permettant de résoudre spectralement la phase d'éléments de transition au voisinage de résonances étroites, le Rainbow RABBIT. Nous avons utilisé cette méthode pour étudier la résonance doublement excitée $2s2p$ de l'hélium. Nous avons montré que ces mesures donnent accès à la dynamique électronique complexe au cours de l'auto-ionisation : la décroissance de la résonance d'une durée de vie typique de l'ordre de la dizaine de femtosecondes, et également les interférences électroniques entre les processus d'ionisation direct et résonant à l'échelle de quelques femtosecondes. Ces interférences temporelles n'étaient jusqu'alors pas

3. Pour l'absorption transitoire, la pression de gaz en amont du jet est de l'ordre de 30 à 100 mbar, soit plusieurs ordres de grandeurs au dessus des pressions utilisées pour la photo-ionisation [Kaldun, 2014].

accessibles en spectroscopie. Nous avons ensuite montré que cette méthode s'applique à d'autres résonances en étudiant une résonance plus étroite dans l'hélium, la résonance $sp3+$. L'utilisation du rayonnement harmonique cohérent nous a permis d'exciter simultanément les deux résonances étudiées, produisant ainsi un paquet d'ondes à deux électrons. Remarquons ici que la longueur d'onde utilisée ne permettait pas de coupler directement les deux résonances avec deux photons IR dans le pic satellite intermédiaire. Ce serait possible avec une longueur d'onde de génération (et d'habillage) adéquate. Dans ce cas, on s'attend à observer des oscillations dans le pic satellite à la fréquence de battement entre les deux états lorsque l'habillage arrive après la fin de l'impulsion XUV, pendant une durée intermédiaire entre les deux durées de vies mises en jeu [Jiménez-Galán et al., 2014]. La phase de ces oscillations est caractéristique du paquet d'ondes à deux électrons formé [Ott et al., 2014]. Enfin, nous avons comparé cette technique de spectroscopie de photo-ionisation avec la spectroscopie d'absorption transitoire et montré que ces deux expériences permettent d'accéder à des dynamiques électroniques différentes.

Quatrième partie

Dynamiques d'auto-ionisation dans le néon et l'argon

CHAPITRE 10

MESURE DE LA PHASE DE LA TRANSITION AU VOISINAGE DE LA RÉSONANCE $2s2p^63p$ DU NÉON PAR RABBIT

10.1 Section efficace

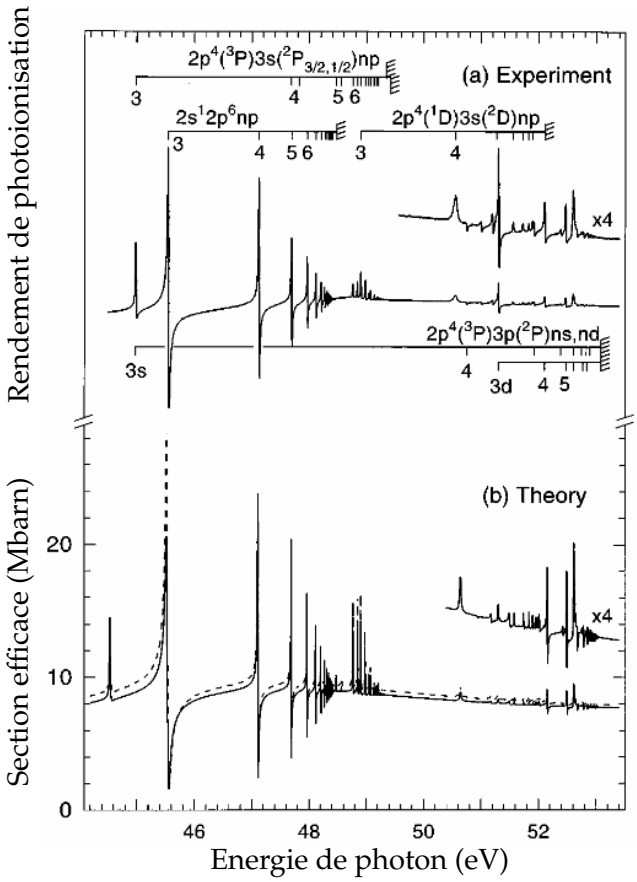

FIGURE 10.1: (a) Rendement de photo-ionisation mesuré et (b) section efficace de photo-ionisation du néon calculée par la méthode R-matrix en jauge longueur (trait continu) et en jauge vitesse (pointillés). Extrait de [Schulz et al., 1996].

Le néon est le gaz noble le plus léger pour lequel le cation a un caractère poly-électronique. Les dynamiques de photo-ionisation sont donc plus riches que dans l'hélium, mais les effets relativistes ne sont pas à prendre en compte pour décrire les états auto-ionisants simplement excités [Schulz et al., 1996]. La figure 10.1 montre la section efficace de photo-ionisation du néon pour des énergies de photon de 44 à 53 eV. Cette région spectrale est très riche : on observe une série d'états simplement excités du néon $2s2p^6np$ ainsi que des séries d'états doublement excités $2s^22p^43snp$, $2s^22p^43pns$ et $2s^22p^43pnd$.

Dans la suite nous nous intéressons à l'état simplement excité $2s2p^6 3p$, pour lequel la section efficace est la plus importante dans cette région spectrale. Cet état est couplé par interaction de configuration aux continua $2p^{-1}\epsilon s$ et $2p^{-1}\epsilon d$. Les paramètres de cette résonance de Fano sont données dans le tableau 4.1 : $E_R = 45.54$ eV ; $q = -1.58$; $\Gamma = 16$ meV ; $\tau = 41$ fs ; $\rho^2 = 0.75$.

10.2 Mesure de la phase par interférométrie RABBIT

Les mesures RABBIT présentées ici ont été effectuées en collaboration avec Antoine Camper, Timothy Gorman et Dietrich Kiesewetter dans le laboratoire de Louis DiMauro et Pierre Agostini à l'université de l'état de l'Ohio. Le spectromètre de photoélectrons à bouteille magnétique utilisé, d'une longueur de 1 m, ne possède pas une résolution suffisante pour le Rainbow RABBIT. Aucune structure dans l'amplitude ou la phase des pics satellites n'a été mesurée. Les mesures de phases ont donc été effectuées en appliquant la technique RABBIT pour différentes longueurs d'onde de génération.

Le dispositif expérimental est similaire à celui présenté sur la figure 2.7. La longueur d'onde de génération est modifiée grâce à un amplificateur paramétrique optique (paragraphe 2.2.1). Pour échantillonner suffisamment la résonance, de faible largeur spectrale, on choisit une longueur d'onde de génération au voisinage de 1700 nm ($\hbar\omega \approx 0.73$ eV). Dans ces conditions, l'harmonique 63 est résonante avec la transition vers l'état $2s3p$. La largeur spectrale des harmoniques est ≈ 500 meV. Les impulsions de génération ont une durée de ≈ 50 fs, soit une largeur spectrale ≈ 36 meV et les effets d'impulsions brèves sont négligeables. L'impulsion de l'idler est séparée en deux avec un miroir troué de diamètre 8 mm. Le faisceau réfléchi est focalisé avec une lentille $f = 50$ cm dans un jet de CO_2 émis par une vanne pulsée Even-Lavie pour la GHOE. Le faisceau de génération, annulaire en champ lointain, est ensuite bloqué par un iris. L'XUV est refocalisé grâce à un miroir torique en or dans la zone d'interaction du spectromètre de photoélectrons à bouteille magnétique. Le faisceau transmis par le miroir troué est recombiné avec l'XUV sur un second miroir troué de diamètre 6 mm. On mesure les spectres de photo-ionisation à deux photons et deux couleurs du néon en fonction du délai MIR-XUV. L'intensité de chaque pic satellite est sommée spectralement et on extrait la phase des oscillations par transformée de Fourier (équation 6.2) :

$$\bar{\Theta} = \arg_{2\omega}\left[\int \mathrm{d}\tau \mathrm{e}^{i\omega\tau}\left(\int_{\text{largeur SB}} S_{\text{SB}}(\tau,E)\mathrm{d}E\right)\right] \tag{10.1}$$

De manière similaire à la procédure employée au chapitre 6, on soustrait le délai de groupe linéaire (relié au chirp atto) du rayonnement harmonique (≈ 0.04 rad/eV ou 18 as/eV) pour obtenir la phase due uniquement au processus de photo-ionisation à deux photons *via* la résonance de Fano. Cette procédure est appliquée pour chaque longueur d'onde de génération accordée autour de 1700 nm afin d'obtenir la variation complète de la phase au voisinage de la résonance. La figure 10.2 montre les

résultats obtenus pour les pics satellites SB_{62} et SB_{64} de part et d'autre de l'harmonique résonante. On observe une variation de ≈ 0.2 rad quand l'énergie de l'harmonique varie de 0.6 eV autour de la résonance. On remarque que, contrairement au cas de l'hélium, les deux pics satellites n'ont pas une variation de phase opposée. Cette observation est discutée dans le paragraphe suivant. Pour calibrer ces courbes en énergie, on utilise l'intensité du pic de photoélectrons associé à l'harmonique résonante H_{63} (figure 10.2(c)). Pour chaque longueur d'onde, un spectre de photoélectrons sans habillage est mesuré dans les conditions de génération et de détection identiques au RABBIT. Le rapport entre l'intensité de H_{63} et le signal total de photoélectrons est calculé et est tracé en fonction de $63 \times \hbar\omega$. Le maximum de cette courbe permet, par comparaison avec le maximum de la section efficace au voisinage de la résonance en figure 10.1, une calibration en énergie plus précise que celle donnée par la longueur d'onde centrale de l'amplificateur paramétrique optique. En effet, le faisceau laser se propage dans un milieu partiellement ionisé et la présence d'électrons libres modifie l'indice de réfraction (voir paragraphe 1.3) et décale "vers le bleu" (c'est-à-dire vers les courtes longueurs d'onde) le spectre du fondamental. Cette calibration a été appliquée à tous les points expérimentaux de la figure 10.2.

10.3 Discussion

Les phases $\Delta\bar{\theta}^{\text{at}}$ mesurées sont comparées au résultat d'un calcul effectué dans le groupe de Fernando Martín à Madrid. Le modèle utilisé est identique à celui développé dans l'hélium (partie III, [Jiménez-Galán et al., 2014][Jiménez-Galán et al., 2016]). Les éléments de matrice de transition sont calculés avec le code XCHEM [Marante et al., 2017a]. Ce code a été préalablement testé en calculant les sections efficaces de photo-ionisation et les paramètres d'asymétrie β au voisinage de la résonance de Fano [Marante et al., 2017b]. Les résultats des calculs sont en excellent accord avec les données spectroscopiques. Les amplitudes de transition sont calculées en utilisant les largeurs spectrales de l'XUV et de l'habillage issues de l'expérience. Les intensités des pics satellites sont calculées par interférence des deux chemins à deux photons menant au même état final, et convoluées spectralement avec la fonction d'appareil du spectromètre de photoélectrons (résolution $\approx$ 200 meV). Comme il existe plusieurs continua finaux, les intensités sont ensuite sommées de manière incohérente sur tous les canaux d'ionisation. Enfin, la phase des oscillations à 2ω est déterminée par transformée de Fourier, et ceci est effectué pour toutes les longueurs d'onde d'excitation.

Pour cette résonance et avec cette énergie de photon d'habillage, le paramètre de couplage direct entre la partie liée de la résonance et le continuum final (introduit au chapitre 5) est $\gamma = 0.27$. Dans ces conditions, et contrairement au cas de l'hélium, l'absorption et l'émission du photon MIR dans les transitions à deux photons ne sont pas équivalentes (voir figure 5.2(b)). Ainsi les phases des pics satellites SB_{62} et SB_{64} calculées par le modèle et tracées figure 10.2(a-b) ne sont pas opposées l'une

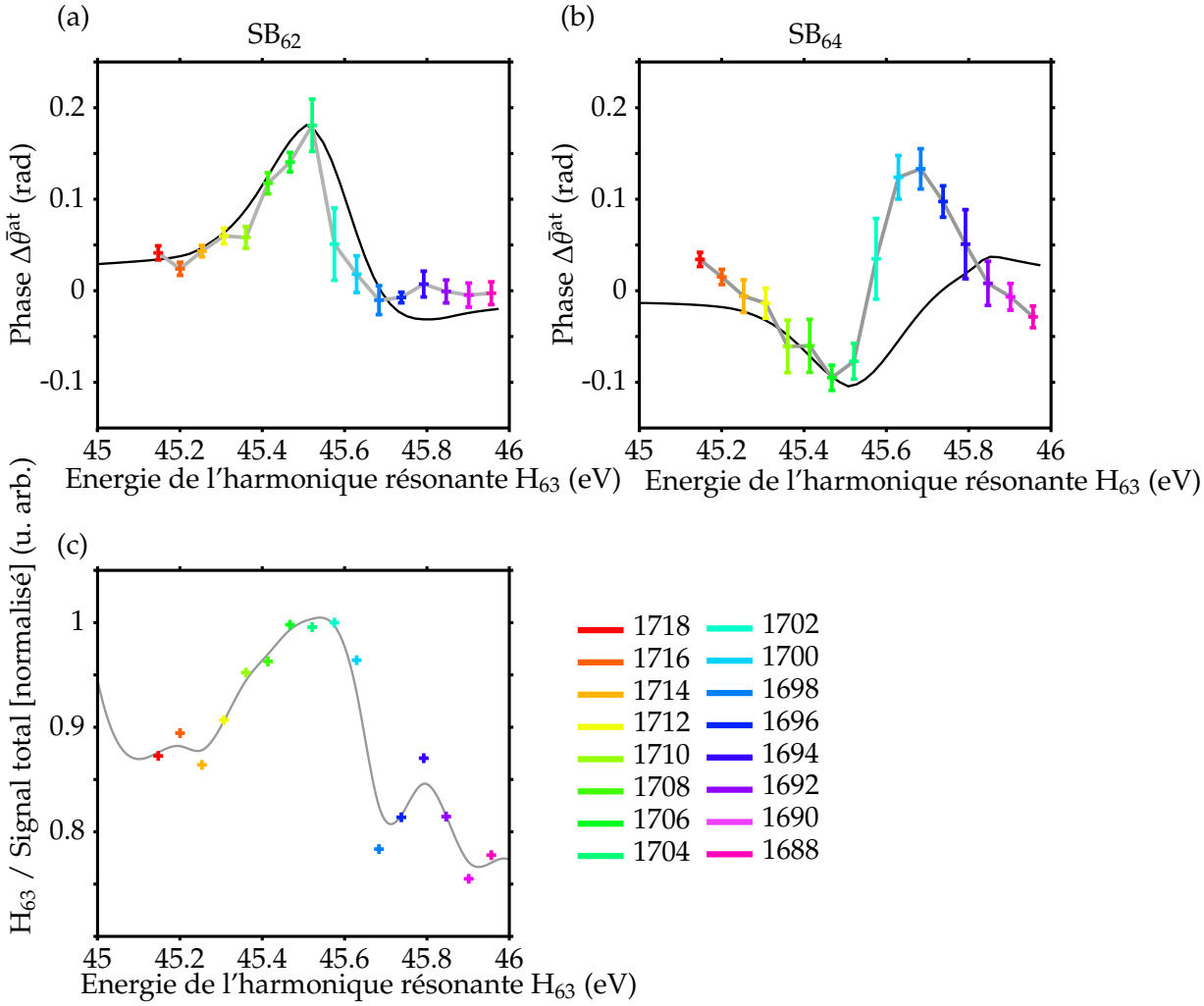

FIGURE 10.2: Différence de phase atomique $\Delta\bar{\theta}^{at}$ mesurée dans les pics satellites SB_{62} (a) et SB_{64} (b), et rapport de l'intensité de photoélectrons dans l'harmonique résonante et dans le spectre complet (c) pour les longueurs d'onde de génération indiquées dans la légende. Les phases sont comparées avec un calcul effectué par Carlos Marante à l'université autonome de Madrid (en noir). Les barres d'erreur sont calculées à partir du rapport signal sur bruit de la transformée de Fourier des oscillations des pics satellites. En (a) et (b), la courbe grise relie simplement les points expérimentaux. En (c), il s'agit d'un ajustement polynomial utilisé pour déterminer le maximum.

de l'autre.

Pour le pic satellite SB_{62}, les résultats expérimentaux sont très bien reproduits par le calcul. En revanche, ce n'est pas le cas pour SB_{64} : l'accord est bon pour la partie à basse énergie, mais l'expérience est significativement différente de la simulation pour $45.5 < 63 \times \hbar\omega < 46$ eV. Dans ce domaine, l'harmonique H_{65} possède une énergie $46.9 < 65 \times \hbar\omega < 47.4$ eV, elle est donc résonante avec l'état auto-ionisant $2s2p^54p$ situé à $E_R = 47.12$ eV qui introduit un terme supplémentaire dans la phase du pic satellite SB_{64}. La résonance $2s4p$ n'est pas incluse dans la simulation, ce qui expliquerait le désaccord avec les mesures.

Nos mesures de phase fournissent des données expérimentales supplémentaires à comparer aux codes de chimie quantique [Marante et al., 2017b]. L'excellent accord entre l'expérience et le calcul pour SB_{62} montre que la méthode XCHEM décrit les corrélations électroniques pour la résonance d'auto-ionisation $2s3p$ dans le système polyélectronique du néon de manière satisfaisante. Ces résultats donnent confiance dans la capacité de ce code à simuler la photo-ionisation résonante dans le cas de molécules.

Par ailleurs, comme nous l'avons vu en figure 10.1, la région autour de 50 eV dans le néon est très riche en états simplement et doublement excités. Par exemple, la résonance $2s2p^55p$ ($E_R = 47.69$ eV) est perturbée par les résonances doublement excitées $2p^43s4p$. Les états $2p^43s4p$ ne sont en outre pas décrits par le couplage LS mais par le couplage jj. Les calculs avec la méthode R-matrix de [Schulz et al., 1996] ne reproduisent pas la section efficace expérimentale dans cette région. Une mesure de phase par la méthode Rainbow RABBIT, avec une impulsion d'habillage monochromatique, pourrait donner de nouvelles informations sur ces résonances impliquant des interactions entre de nombreuses configurations.

CHAPITRE 11

MESURE DE LA PHASE DE LA TRANSITION AU VOISINAGE DE LA RÉSONANCE $3s3p^64p$ DE L'ARGON PAR RABBIT ET RAINBOW RABBIT

11.1 Section efficace

L'argon est un gaz noble plus lourd que le néon, le couplage spin-orbite y joue donc un rôle plus important. La photo-ionisation d'un électron de valence p de l'argon produit un ion dans deux états spin-orbite différents $3p^{-1}$ $(^2P_{1/2})$ et $3p^{-1}$ $(^2P_{3/2})$ séparés de ΔE_{SO} = 178 meV [Moore, 1949]. Si la résolution expérimentale est meilleure que cet écart énergétique, l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\Omega > Ip$ produit deux pics de photoélectrons séparés de ΔE_{SO}. Les travaux de [Jordan et al., 2017], publié pendant ma thèse et décrits au chapitre 3, ont montré qu'il existe un délai de photo-ionisation entre les électrons laissant l'ion dans deux états spin-orbite différents, au moins pour le krypton et le xénon. La phase de la transition à deux photons depuis l'état fondamental vers le continuum n'est donc pas identique pour les deux canaux. La phase de la transition vers une résonance de Fano est elle également différente ? La figure 11.1 montre le rendement de photoélectrons en fonction de l'énergie du photon incident pour les deux composantes spin-orbite de Ar^+ mesuré grâce au rayonnement synchrotron par Zhang *et al.*. On remarque

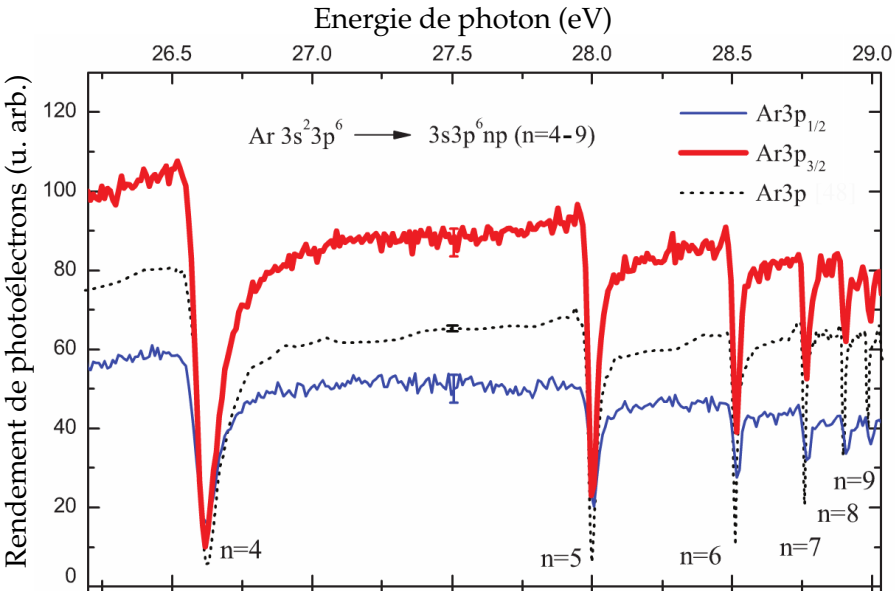

FIGURE 11.1: Rendement de photoélectrons résolu en spin-orbite au voisinage des résonances $3s^23p^6 \rightarrow 3s3p^6np$ $(n = 4-9)$ de l'argon. La ligne pointillée noire est une mesure non résolue en spin-orbite mais avec une meilleure résolution [Berrah et al., 1996]. Extrait de [Zhang et al., 2009].

une série de résonances de Fano simplement excitées $3s3p^6np$ entre 26.5 et 29 eV couplées aux deux états de l'ion. De la même manière que pour le néon ces états auto-ionisants sont couplés aux continua $3p^{-1}\epsilon s$ et $3p^{-1}\epsilon d$. Remarquons ici que la section efficace de photo-ionisation diminue à l'énergie de la résonance, ce qui est caractéristique d'un paramètre de Fano $|q| < 1$. Ce type de résonance est parfois appelé "résonance fenêtre" ou "anti-résonance".

Dans la suite de ce chapitre nous nous intéresserons à la mesure de la phase de la transition vers la résonance $3s4p$ dont les paramètres sont donnés par le tableau 4.1 : E_R = 26.606 eV ; $q = -0.28$; Γ = 80 meV ; τ = 8 fs ; $\rho^2 = 0.84$. Deux types d'expériences ont été effectués :

(i) des mesures RABBIT à Saclay et dans l'Ohio en générant les harmoniques à partir d'un laser dans l'infrarouge moyen.

(ii) des mesures Rainbow RABBIT à Lund en générant les harmoniques à 800 nm et avec un spectromètre de photoélectrons de meilleure résolution. Dans ces conditions les résonances dans les deux états de l'ion ont pu être isolées.

11.2 Mesure de la phase par interférométrie RABBIT

11.2.1 Données de la littérature avec la GHOE à 800 nm

La première mesure de phase au voisinage de cette résonance a été effectuée par le groupe d'A. L'Huillier à Lund [Kotur et al., 2016]. Cette expérience est la première à avoir mesuré la phase de la transition au voisinage d'une résonance de Fano en utilisant l'interférométrie RABBIT avec des harmoniques accordables. La longueur d'onde centrale du laser de génération est modifiée avec des filtres acousto-optiques programmables (paragraphe 2.2). Les harmoniques sont générées dans l'argon. L'analyse des spectrogrammes RABBIT pour chaque longueur d'onde est identique à la méthode présentée aux chapitres 6 et 10. La variation de phase (que nous notons $\Delta\bar{\theta}^{\text{at}}$) en fonction de l'énergie de l'harmonique résonante mesurée par Kotur *et al.* est présentée en figure 11.2. Les auteurs mesurent une variation de phase de ~ 0.6 rad pour les deux pics satellites SB_{16} et SB_{18} situés de part et d'autre de la résonance. Les mesures sont en assez bon accord avec les résultats de simulations (lignes rouge et pointillée verte sur la figure 11.2). Dans ces simulations, basées sur le modèle de [Jiménez-Galán et al., 2016], la largeur spectrale de l'impulsion IR d'habillage (durée ≈ 25 fs ; largeur spectrale ≈ 95 meV) est prise en compte : les effets d'impulsions brèves ne sont plus ici négligeables.

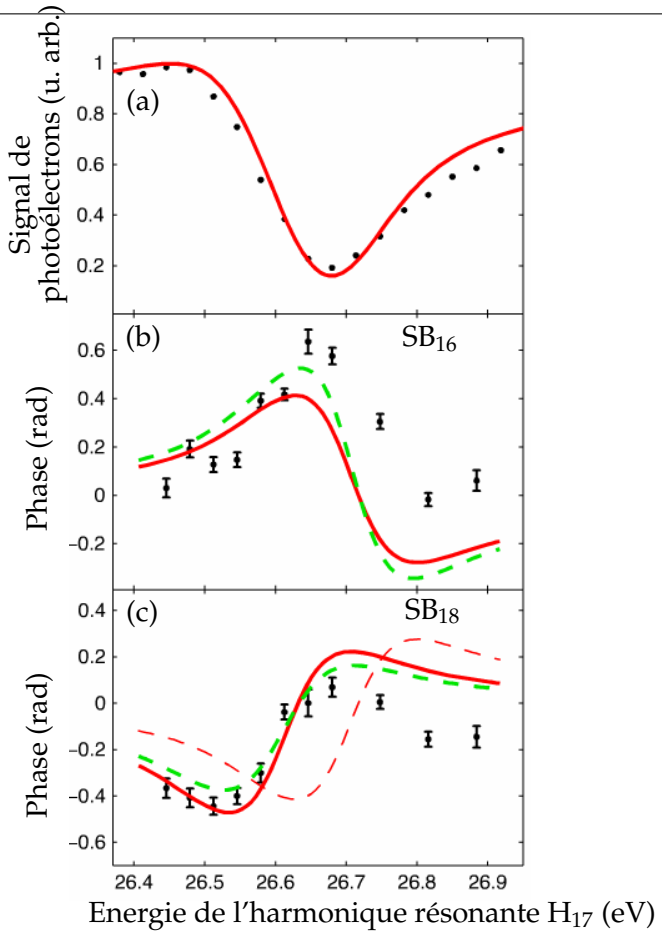

FIGURE 11.2: (a) Signal de photoélectrons de l'harmonique 17. Les points sont les mesures et la ligne rouge les simulations. (b-c) Variations de phases mesurées (points noirs) par RABBIT dans les pics satellites 16 (b) et 18 (c) lorsque l'énergie de H_{17} est variée au voisinage de la résonance $3s3p^64p$ de l'argon. Les lignes pointillée verte et rouge correspondent à deux simulations prenant en compte ou non l'effet de γ (défini au chapitre 5) respectivement. La ligne pointillée rouge en (c) est le symétrique de la ligne rouge de (b), qui est proche de la ligne rouge correspondante en (c) mis à part un décalage en énergie que l'on peut attribuer à l'influence du milieu partiellement ionisé sur la longueur d'onde du laser de génération au cours de sa propagation. Extrait de [Kotur et al., 2016].

11.2.2 Résultats expérimentaux avec la GHOE dans l'infrarouge moyen

Sans avoir eu connaissance des résultats de Kotur *et al.*, nous avons effectué la même expérience à Saclay en 2015. Le dispositif expérimental utilisé est similaire à celui présenté sur la figure 2.7 et décrit au paragraphe 6.1. Brièvement, la longueur d'onde de génération est modifiée grâce à un amplificateur paramétrique optique afin que l'harmonique 27 soit résonante avec la transition vers l'état $3s4p$ ($\lambda \approx 1260$ nm). L'impulsion MIR est focalisée dans une cellule de krypton pour la GHOE. Nous avons choisi un gaz de génération qui ne possède pas de résonances dans la région spectrale qui nous intéresse. La durée de l'impulsion MIR est ≈ 70 fs, soit une largeur spectrale ≈ 26 meV. Dans ces conditions, les effets d'impulsions brèves sont

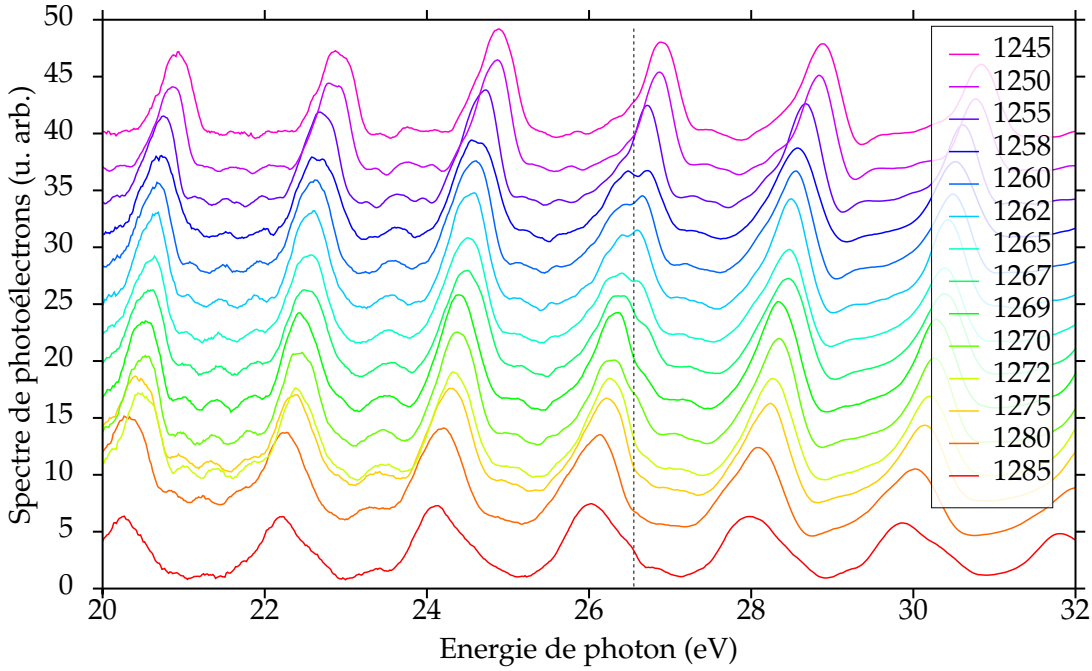

FIGURE 11.3: Spectres de photoélectrons de l'argon ionisé par les harmoniques d'ordre élevé générées dans le krypton pour plusieurs longueurs d'onde de 1245 à 1285 nm (mesures effectuées à Saclay). Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure visibilité. Les pointillés noirs matérialisent la position de la résonance $3s4p$. La résonance fenêtre est à peine visible dans l'intensité du pic de photoélectrons correspondant à H_{27}, et disparait complètement dans les pics satellites (amplitude et phase). La largeur des pics est due à : la largeur spectrale des harmoniques, la résolution du spectromètre, et les deux composantes spin-orbite qui ne sont pas résolues dans cette expérience.

négligeables. Un spectrogramme RABBIT est mesuré pour chaque longueur d'onde de génération. Les pics satellites sont intégrés sur leur largeur spectrale et la phase des oscillations est extraite par transformée de Fourier (équation 10.1). En dehors des résonances de Fano, le continuum de l'argon n'est pas "plat", comme le montre la variation de la section efficace (figure 2.9,[Chan et al., 1992]). En particulier, la présence du minimum de Cooper [Cooper, 1962] à 48 eV modifie la phase des transitions vers le continuum dans cette région spectrale, comme le montre le calcul de [Mauritsson et al., 2005]. Ainsi, nous n'utilisons pas la totalité des pics satellites mesurés pour déterminer le chirp atto (figure 6.4) mais seulement les pics satellites voisins : ici SB_{24} et SB_{30}. La différence entre la phase des oscillations des pics satellites et la variation linéaire due au chirp atto est la phase atomique moyennée $\Delta\bar{\theta}^{at}$.

La figure 11.4 montre les résultats obtenus pour les pics satellites SB_{26} et SB_{28} de part et d'autre de l'harmonique résonante. On observe une variation de ≈ 0.5 rad quand l'énergie de l'harmonique varie de 0.4 eV autour de la résonance. Les deux pics satellites ont des variations de phase très symétriques, à la différence des résultats de la figure 11.2. Cette observation est discutée dans le paragraphe suivant.

Pour calibrer ces courbes en énergie, on utilise l'intensité de l'harmonique résonante H_{27} (figure 11.4(c)). Pour chaque longueur d'onde, un spectre de photoélectrons sans habillage est mesuré dans les conditions de génération et de détection identiques au RABBIT (figure 11.3). Le rapport entre l'intensité de H_{27} et le signal total de photoélectrons est calculé et tracé en fonction de $27 \times \hbar\omega$. La différence entre la position du minimum de cette courbe et du minimum de la section efficace de photo-ionisation de l'argon au voisinage de la résonance (figure 11.1) donne un offset qui est appliqué à tous les points expérimentaux.

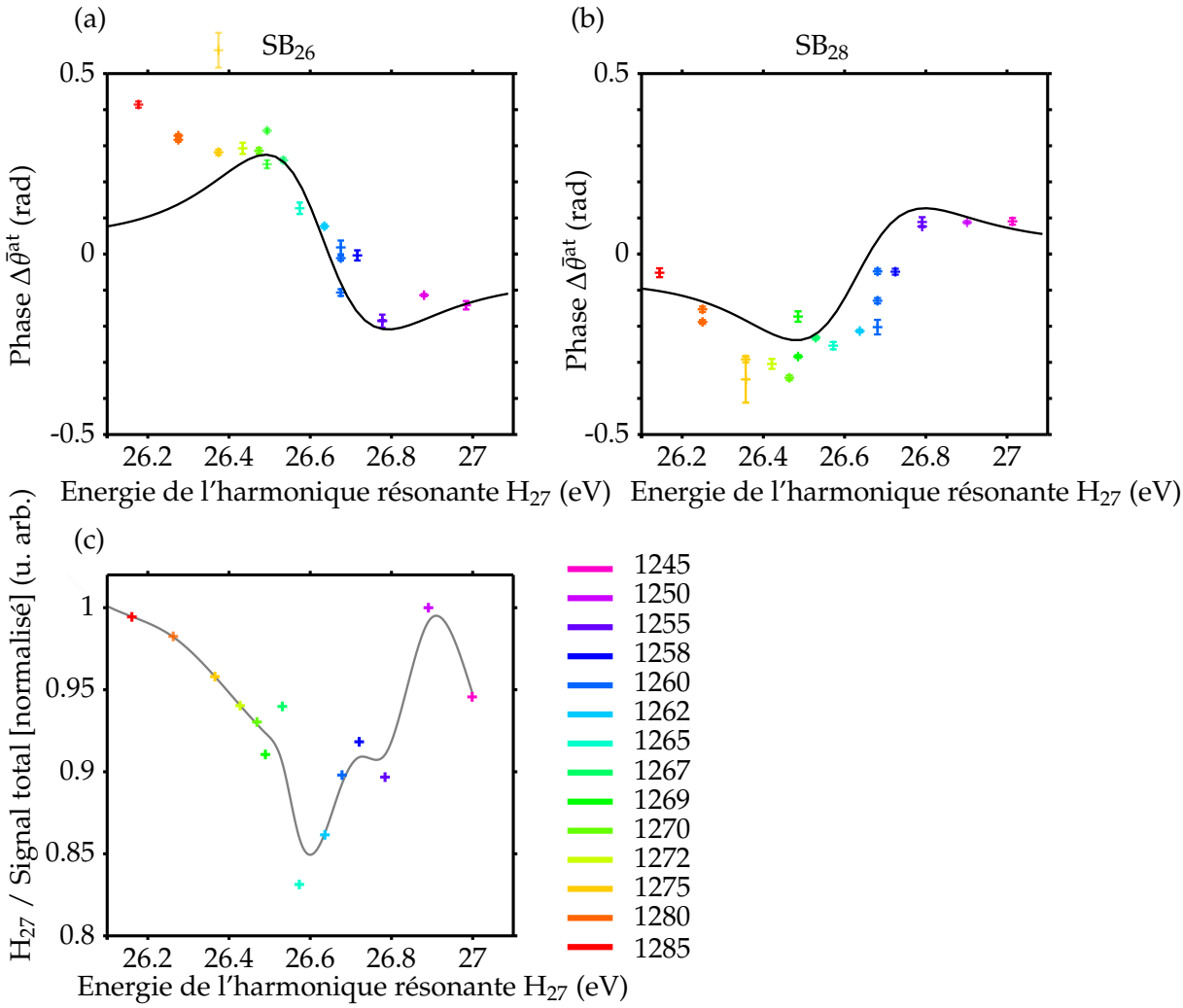

FIGURE 11.4: Différence de phase atomique $\bar{\Delta\theta}^{at}$ mesurée dans les pics satellites SB_{26} (a) et SB_{28} (b), et rapport de l'intensité de photoélectrons dans l'harmonique résonante et dans le spectre complet (c) pour les longueurs d'onde de génération indiquées dans la légende. Les phases sont comparées avec un calcul effectué par Álvaro Jiménez-Galán à l'université autonome de Madrid (en noir). Pour certaines longueurs d'onde, l'expérience a été effectuée plusieurs fois et les différents résultats sont représentés, indiquant la variabilité statistique de nos mesures. Les barres d'erreur sont calculées à partir du rapport signal sur bruit de la transformée de Fourier des oscillations des pics satellites.

La même expérience a été reproduite dans le laboratoire de Louis DiMauro et Pierre

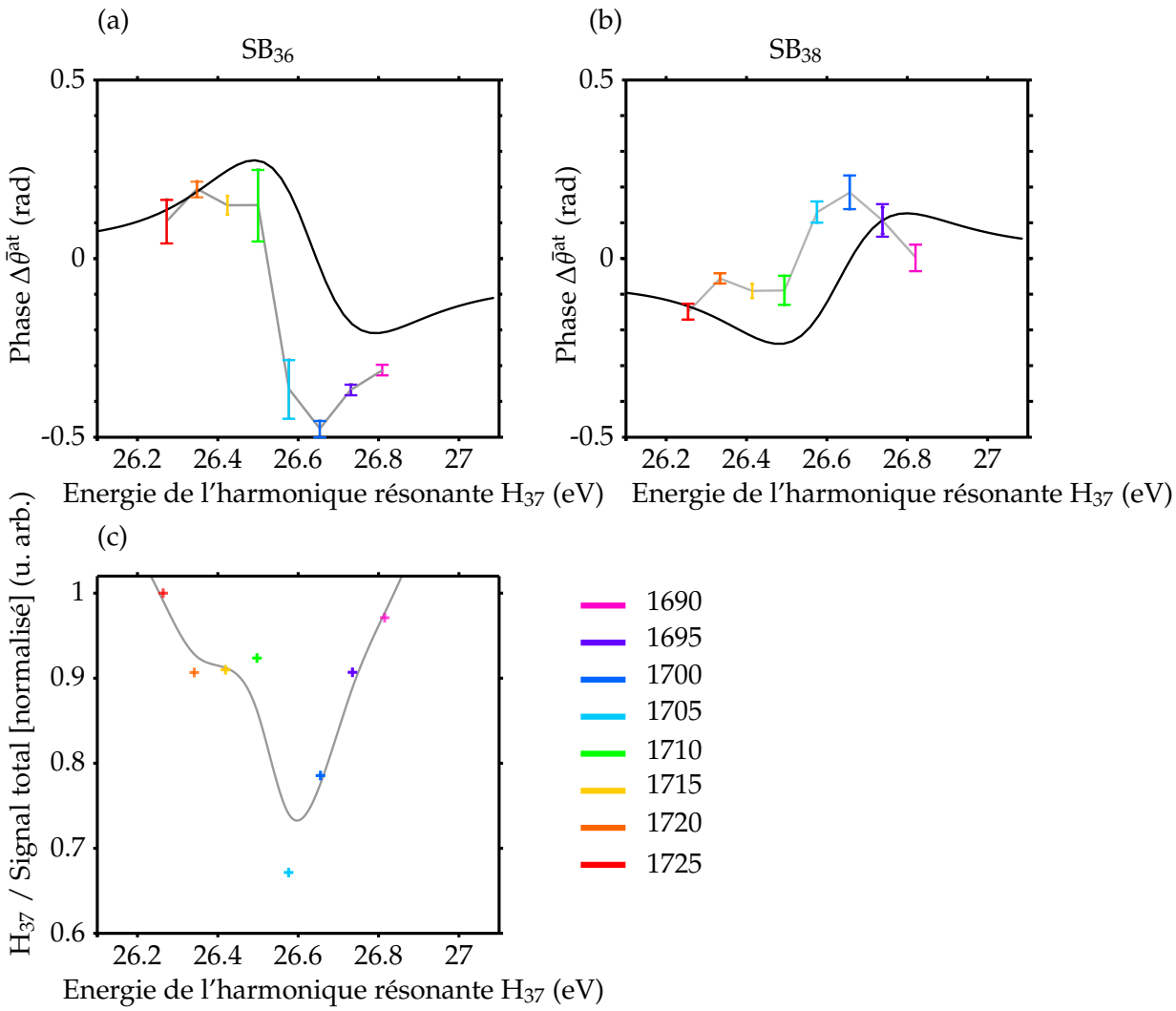

FIGURE 11.5: Différence de phase atomique $\bar{\Delta\theta}^{at}$ mesurée dans les pics satellites SB_{36} (a) et SB_{38} (b), et rapport de l'intensité de photoélectrons dans l'harmonique résonante et dans le spectre complet (c) pour les longueurs d'onde de génération indiquées dans la légende (mesures effectuées en Ohio). Les phases sont comparées avec un calcul effectué par Álvaro Jiménez-Galán à l'université autonome de Madrid (en noir, identique à la figure 11.4). Les barres d'erreur sont calculées à partir du rapport signal sur bruit de la transformée de Fourier des oscillations des pics satellites.

Agostini à l'université d'état de l'Ohio, en collaboration avec Antoine Camper, Timothy Gorman et Dietrich Kiesewetter. Les différences avec l'expérience de Saclay sont simplement :

- la longueur d'onde de génération se situe autour de 1700 nm.
- la durée de l'impulsion d'habillage est légèrement inférieure (≈ 50 fs), mais les effets d'impulsions brèves sont toujours négligeables.
- la GHOE est effectuée dans le CO_2, avec une vanne pulsée Even-Lavie.

Les résultats, présentés sur la figure 11.5, sont qualitativement en accord avec les résultats de Saclay. En générant avec une vanne pulsée, le flux de photons XUV est plus faible qu'en générant dans une cellule. Les barres d'erreur sont donc plus importantes que sur la figure 11.4.

Les phases $\bar{\Delta\theta}^{at}$ mesurées dans les deux expériences sont comparées à une simulation effectuée par Álvaro Jiménez-Galán dans le groupe de Fernando Martín à l'université autonome de Madrid. Le modèle utilisé est identique à celui utilisé dans l'hélium et le néon [Jiménez-Galán et al., 2016].

11.2.3 Discussion

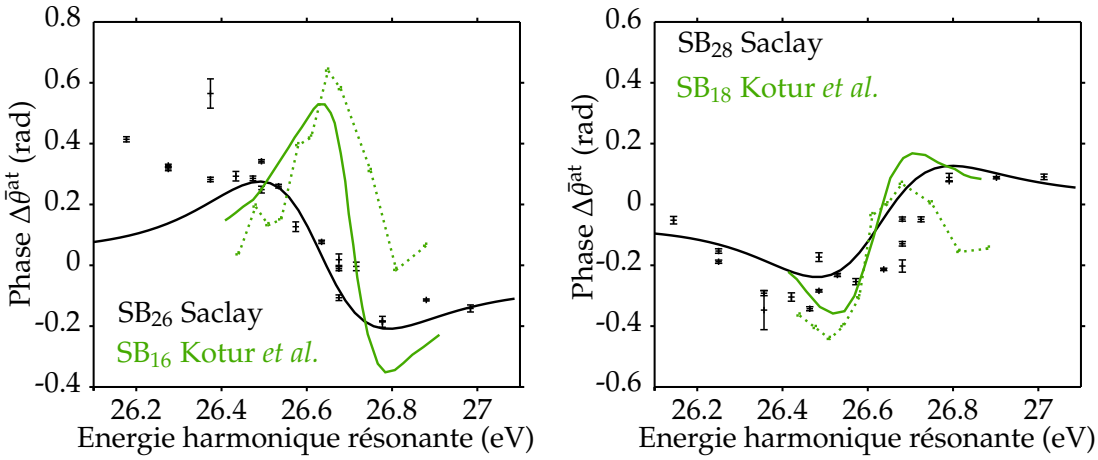

FIGURE 11.6: Comparaison des mesures de $\bar{\Delta\theta}^{at}$ effectuées à Saclay (points noirs) avec les résultats de Kotur *et al.* (pointillés verts), ainsi que des simulations pour les paramètres expérimentaux correspondants (trait continu noir et vert respectivement). Les deux simualtions prennent en compte le γ, la courbe continue verte est donc la courbe pointillée verte de la figure 11.2.

La comparaison des résultats obtenus à Saclay avec les données de [Kotur et al., 2016] sur la figure 11.6 fait apparaître plusieurs différences, dues principalement aux conditions expérimentales distinctes. Premièrement, dans notre cas la variation de phase a lieu lorsque l'énergie de l'harmonique résonante varie de 26.4 à 26.8 eV, alors que le saut de phase se produit en ≈ 0.2 eV dans les résultats de Kotur *et al.*. Comme nous l'avons vu dans la partie I, le chirp harmonique est plus important dans l'infrarouge moyen qu'à 800 nm. Nos harmoniques sont alors plus larges spectralement que celles de l'expérience de l'équipe de Lund (≈ 500 meV contre 150 meV). L'harmonique recouvre donc partiellement la résonance sur une plus grande gamme spectrale d'excitation, ce qui contribue à étaler la variation de phase spectrale mesurée dans nos conditions. L'évolution de phase est très bien reproduite par les simulations du groupe de Fernando Martín prenant en compte la largeur spectrale de nos harmoniques (trait continu noir figures 11.4(a-b) et 11.6).

Deuxièmement, les phases que nous avons mesurées sont quasiment opposées pour

les pics satellites de part et d'autre de la résonance, contrairement aux mesures de Kotur *et al.*. D'après le chapitre 5, le paramètre γ est proportionnel à ω c'est-à-dire à l'énergie du photon d'habillage. Les phases des deux pics satellites sont donc plus symétriques lorsque le photon d'habillage se situe dans l'infrarouge moyen. Cet effet est bien visible lorsque l'on compare les simulations des deux expériences (traits continus de la figure 11.6). Notons également que les effets d'impulsions brèves sont négligeables dans nos expériences.

Enfin, remarquons que dans l'expérience de Saclay, l'énergie de l'harmonique 29 est suffisante pour exciter les résonances $3s5p$ et $3s6p$ de l'argon entre 28 et 28.5 eV. Ceci devrait donner une contribution supplémentaire à la phase du pic satellite SB_{28}. Ces résonances ne sont pas incluses dans les simulations, qui sont pourtant en accord remarquable avec nos résultats expérimentaux. Ainsi à la différence des mesures effectuées dans le néon et présentées au chapitre précédent, la présence d'une résonance dans le chemin "supérieur" ($H_{29} - \hbar\omega$) conduisant au pic satellite SB_{28} ne semble pas être visible dans les phases mesurées.

11.3 Mesure de la phase par Rainbow RABBIT

11.3.1 Dispositif expérimental

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus lors de deux campagnes expérimentales menées à Lund en collaboration avec l'équipe du professeur Anne L'Huillier (David Busto, Mathieu Gisselbrecht, Anne Harth, Marcus Isinger, David Kroon, Shiyang Zhong) et en utilisant le spectromètre de photoélectrons prêté par le groupe de Raimund Feifel à l'Université de Gothenburg. Le dispositif expérimental utilisé est identique à celui décrit dans le chapitre 8. Brièvement, on utilise un laser titane :saphir dont on modifie la longueur d'onde centrale grâce à des filtres acousto-optiques programmables. Les spectrogrammes RABBIT sont mesurés dans un spectromètre de photoélectrons à bouteille magnétique d'une longueur de 2 m, en appliquant un potentiel retardateur aux électrons des pics satellites d'intérêt pour les amener dans la zone de meilleure résolution spectrale. La largeur spectrale des impulsions d'habillage est de l'ordre de 130 à 190 meV.

Comme le montre la figure 11.7(a), ces conditions expérimentales permettent de distinguer les contributions des photoélectrons couplés aux deux états spin-orbite de Ar^+. Les pics de photoélectrons correspondant aux harmoniques non résonantes 19 et 21 présentent un épaulement, et celui produit par l'harmonique résonante 17 a une forme non triviale avec un minimum local de chaque côté du maximum.

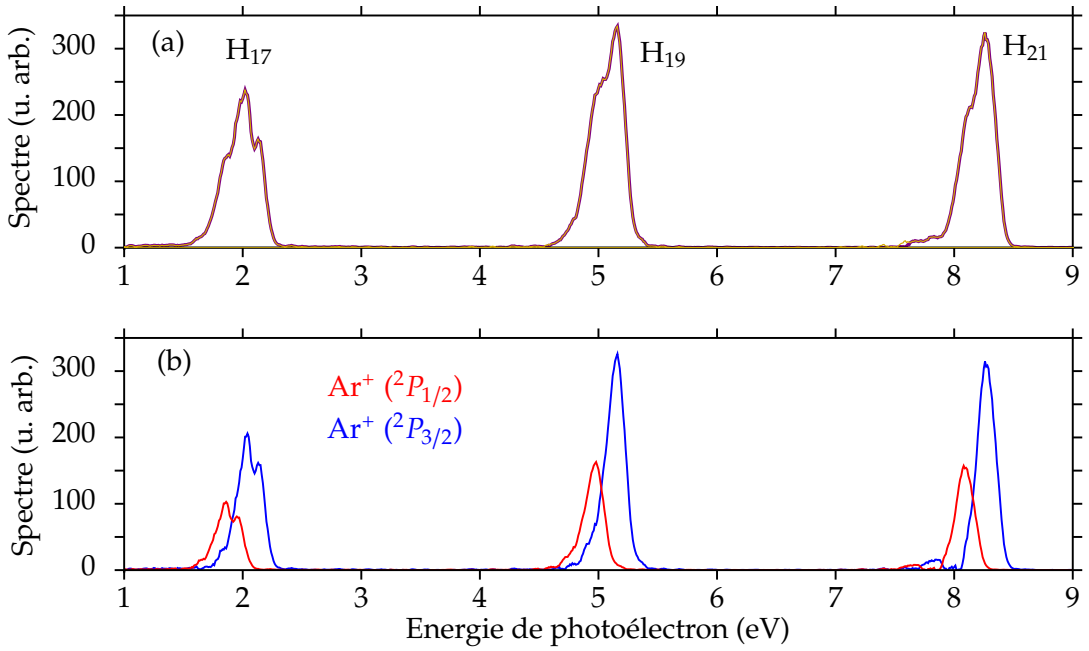

FIGURE 11.7: (a) Spectre de photoélectrons mesuré sans habillage lorsque l'harmonique 17 est résonante avec la transition vers l'état auto-ionisant $3s4p$. (b) Spectre séparé en deux contributions correspondant aux deux états spin-orbite de Ar^+ selon la procédure décrite dans le texte. La somme de ces deux contributions (selon l'équation 11.4) est indiquée en jaune en (a) et est quasiment identique au spectre mesuré.

11.3.2 Séparation des deux composantes spin-orbite

Dans l'argon, ΔE_{SO} n'est pas suffisamment important pour séparer complètement les deux "familles" de pics de photoélectrons comme dans [Jordan et al., 2017]. Seul un épaulement est visible. Cependant, il est possible d'extraire le signal provenant d'une état de l'ion en appliquant la procédure suivante [Zürch et al., 2017] : le signal total est considéré comme la somme incohérente des intensités de photoélectrons des deux canaux (le spectromètre d'électrons à bouteille magnétique intègre le signal sur toute la distribution angulaire)

$$S_{\text{tot}}(E) = S_{1/2}(E) + S_{3/2}(E) \tag{11.1}$$

On considère que les spectres des deux canaux sont **identiques**, séparés de ΔE_{SO} et que leur intensité relative est égale à la **dégénérescence** des états de Ar^+ $3p^{-1}$ $(^2P_{1/2})$ et $3p^{-1}$ $(^2P_{3/2})$, soit 1 et 2 respectivement. L'équation précédente devient

$$S_{\text{tot}}(E) = S_{1/2}(E) + 2S_{1/2}(E - \Delta E_{SO}) \tag{11.2}$$

Un décalage en énergie s'exprime simplement dans le domaine de Fourier. Soit ξ la variable conjuguée de E. La transformée de Fourier de l'expression 11.2 s'écrit :

$$\tilde{S}_{\text{tot}}(\xi) = (1 + 2e^{-i\xi\Delta E_{SO}})\tilde{S}_{1/2}(\xi) \tag{11.3}$$

Ainsi, en divisant la transformée de Fourier du signal total par le facteur de phase $(1 + 2e^{-i\xi\Delta E_{SO}})$, on obtient la transformée de Fourier de la contribution d'un seul

canal. Par transformée de Fourier inverse on obtient le spectre de photoélectrons pour un seul canal. Le spectre de l'autre canal s'obtient simplement en multipliant le résultat par la dégénérescence et en appliquant le décalage en énergie. La calibration en énergie du spectre de photoélectrons pouvant être imparfaite, la valeur de ΔE_{SO} est optimisée par un algorithme minimisant la différence entre le spectre expérimental et le spectre calculé à partir de $S_{1/2,rec}(E) = TF^{-1}[\tilde{S}_{1/2}(\tilde{\zeta})]$:

$$S_{\text{tot, rec}}(E) = S_{1/2,rec}(E) + 2S_{1/2,rec}(E - \Delta E_{SO,\text{opt}}) \tag{11.4}$$

La valeur trouvée, $\Delta E_{SO,\text{opt}} = 180$ meV, est très proche de la valeur de la littérature. Le résultat de cette procédure appliquée au spectre de la figure 11.7(a) est visible sur la figure 11.7(b). Dans les spectres rouge et bleu de la figure 11.7, les intensités correspondant aux harmoniques non résonantes n'ont plus d'épaulement, et on distingue bien la résonance fenêtre dans le signal de l'harmonique résonante 17.

Remarquons que [Canton-Rogan et al., 2000] ont mesuré le rapport des sections efficaces entre les deux canaux spin-orbite et déterminent $\sigma_{3/2}/\sigma_{1/2} \approx 1.9$ entre 26.4 et 29 eV, différent du rapport des dégénérescences égal à 2. De plus ce rapport varie beaucoup au voisinage des résonances de Fano [Denise Caldwell et al., 2000] : autour de la résonance $3s4p$ ses valeurs sont comprises entre 1.7 et 2.2. Lorsque ce paramètre est choisi comme ajustable, la convergence de l'algorithme et l'accord avec les spectres mesurés sont moins bons. Cet effet n'est donc pas pris en compte dans notre procédure de séparation des composantes spin-orbite, qui suppose $\sigma_{3/2}/\sigma_{1/2} = 2$.

11.3.3 Résultats

On mesure un spectrogramme lorsque H_{17} est résonante avec la transition vers l'état auto-ionisant $3s4p$ et on analyse l'amplitude et la phase à l'intérieur des pics satellites par la méthode Rainbow RABBIT décrite au chapitre 6. Chaque pic satellite est la somme incohérente de pics satellites produits par l'habillage de photoélectrons issus de Ar^+ $3p^{-1}$ $(^2P_{1/2})$ et $3p^{-1}$ $(^2P_{3/2})$. Ainsi dans l'analyse Rainbow RABBIT des pics satellites on retrouve une amplitude "à trois bosses" similaire à celle de H_{17} figure 11.7(a), et on distingue deux contributions à la phase. Ces résultats sont visibles en violet sur la figure 11.8.

Afin d'isoler la contribution d'un seul canal, la procédure décrite au paragraphe 11.3.2 est appliquée à chaque spectre composant le spectrogramme. On reconstruit ensuite le spectrogramme correspondant à un seul canal. L'amplitude et la phase des pics satellites sont analysées par la méthode Rainbow RABBIT. Comme le montrent les courbes rouges de la figure 11.8 correspondant à la seule composante $(^2P_{1/2})$, l'amplitude présente désormais la résonance fenêtre et un unique saut de phase est mesuré. On observe un saut de phase de ≈ 0.75 rad au voisinage du minimum d'amplitude, autour de 25.1 et 28.3 eV dans les pics satellites 16 et 18 respectivement. De manière surprenante, les variations de phase sont très similaires

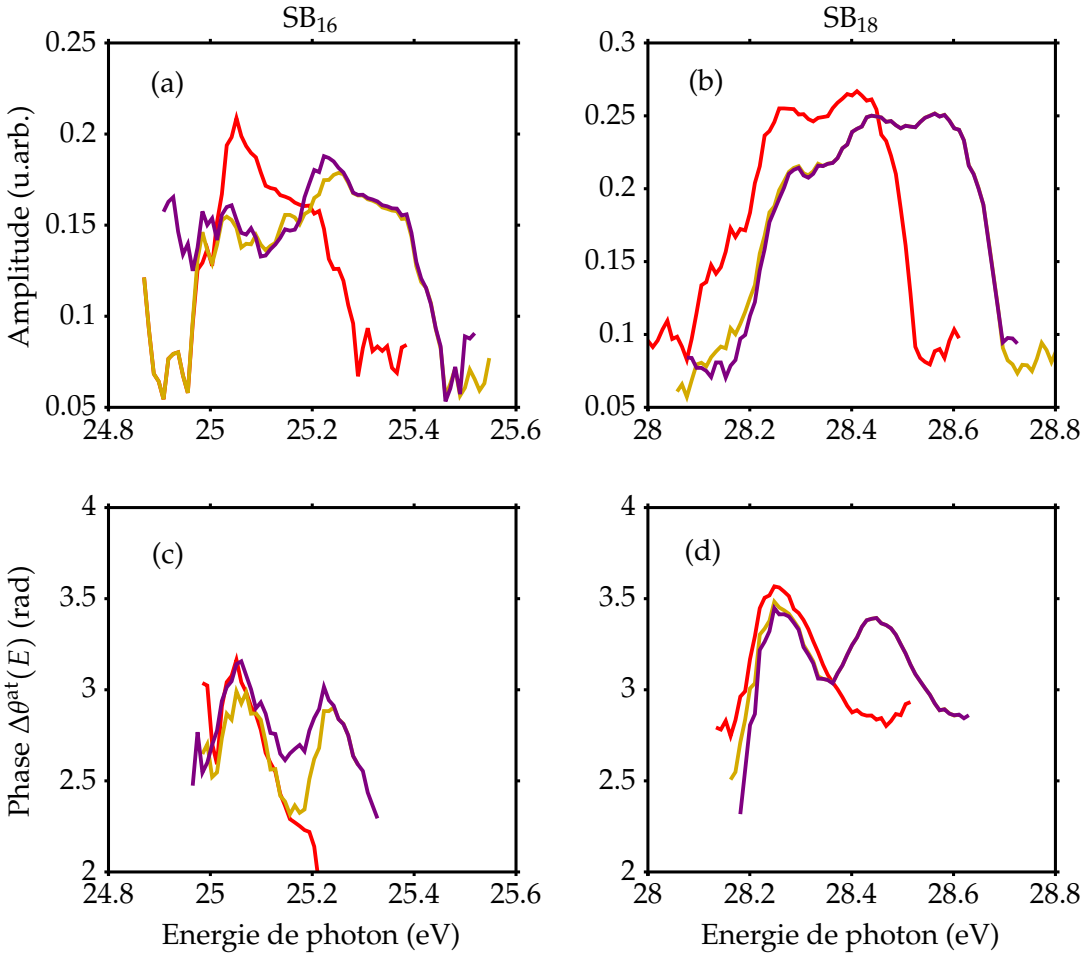

FIGURE 11.8: Amplitude (a-b) et phase (c-d) des oscillations à 2ω des pics satellites 16 et 18 extraites par Rainbow RABBIT du spectrogramme mesuré (violet) et du spectrogramme reconstruit par l'équation 11.4 après la séparation des deux canaux spin-orbite (jaune). L'analyse du spectrogramme réduit à la seule composante ($^2P_{1/2}$) est représentée en rouge.

(et non symétriques) dans les deux pics satellites. Les phases sont également différentes des phases mesurées par la technique RABBIT en changeant la longueur d'onde de génération mesurées à Lund [Kotur et al., 2016] et à Saclay. Nous avons déjà observé cet effet dans l'hélium au chapitre 6 : la phase mesurée à chaque longueur d'onde en sommant spectralement le signal d'un pic satellite s'apparente à une moyenne, pondérée par l'intensité du signal, de la phase à l'intérieur du pic satellite. De plus dans le cas de l'argon, les mesures présentées au paragraphe 11.2 sont moyennées sur les deux états spin-orbite. Des simulations sont en cours dans le groupe de Fernando Martín pour calculer la phase au voisinage de la résonance fenêtre $3s4p$ mesurée par Rainbow RABBIT dans un seul canal afin de comparer aux résultats expérimentaux de la figure 11.8.

Un spectrogramme est recalculé en appliquant la relation 11.4 à chaque spectre. L'analyse Rainbow RABBIT de ce spectrogramme est visible en jaune sur la figure 11.8. De la même manière que pour les spectres sans habillage, l'accord avec l'ana-

lyse du spectrogramme mesuré est très bon, en particulier sur la partie à haute énergie du pic satellite. L'accord est meilleur sur le pic satellite 18. En effet le pic satellite 16 est détecté sur le spectromètre à basse énergie cinétique, ce qui assure une meilleure résolution spectrale mais également une plus grande sensibilité au bruit électronique du détecteur (visible sur la partie entre 1 et 1.5 eV du spectre mesuré représenté figure 11.7(a) par exemple). Dans la suite, on utilise les données séparées en spin-orbite du pic satellite 18, noté $\mathrm{SB}_{18,1/2}$.

De manière similaire aux études présentées dans la partie III, il est possible d'obtenir le paquet d'onde électronique dans le domaine temporel par transformée de Fourier. On applique la procédure décrite au chapitre 7 avec

$$\left|M^{17+1,1/2}(E)\right| = \frac{A_{18,1/2}(E)}{\sqrt{2\,A_{20,1/2}(E+2\hbar\omega)}} \tag{11.5}$$

$$\Theta_{17+1,1/2}(E) \approx -\theta^{\mathrm{at}}_{17+1,1/2}(E) \tag{11.6}$$

et

$$\tilde{M}^{\mathrm{res},(2)}(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\left|M^{17+1,1/2}(E)\right| \mathrm{e}^{i\,\Theta_{17+1,1/2}(E)} \times \mathrm{e}^{-iEt/\hbar}\,\mathrm{d}E \tag{11.7}$$

Remarquons ici qu'à cause des effets d'impulsions brèves (dus à la largeur spectrale de l'impulsion d'habillage de Lund et discutés au chapitre 8), le paquet d'ondes reconstruit correspond au paquet d'onde produit par l'ionisation à deux photons (qui n'est pas une simple réplique du paquet à un photon). L'intensité et la phase temporelles du paquet d'ondes à deux photons sont représentées sur la figure 11.9(a). On observe une composante gaussienne centrée en $t = 0$ puis une oscillation de l'intensité associée à un saut de phase de ≈ 3 rad caractéristique de l'interférence entre l'ionisation directe et l'ionisation *via* l'état auto-ionisant.

La transformée de Fourier locale $W(E,t_{acc})$, définie par l'équation 7.25, est également calculée. La construction de la résonance au cours du temps, $|W(E,t_{acc})|^2$, est visible sur la figure 11.9(b). Le spectre reproduit d'abord le spectre de l'excitation, puis on observe l'apparition de la résonance fenêtre pour une énergie de photon ≈ 28.33 eV à partir de $t_{acc} \approx 15$ fs.

11.3.4 Conclusions

En conclusion, nous avons ici montré que la méthode Rainbow RABBIT s'applique également aux résonances fenêtres. Nous avons pu distinguer, grâce à la bonne résolution spectrale, deux contributions à la phase des pics satellites résonants, provenant de la somme incohérente des contributions de deux états de spin-orbite différent séparés de seulement 180 meV. Nous avons séparé numériquement les deux contributions et obtenu l'amplitude et la phase spectrales du paquet d'ondes électronique résonant d'un seul canal, puis nous avons reconstruit la dynamique du paquet d'ondes résonant et la construction du profil de la résonance au cours du temps. Intrinsèquement, la méthode numérique de séparation des canaux conduit à des dynamiques identiques pour les deux états spin-orbite. Le bon accord entre les

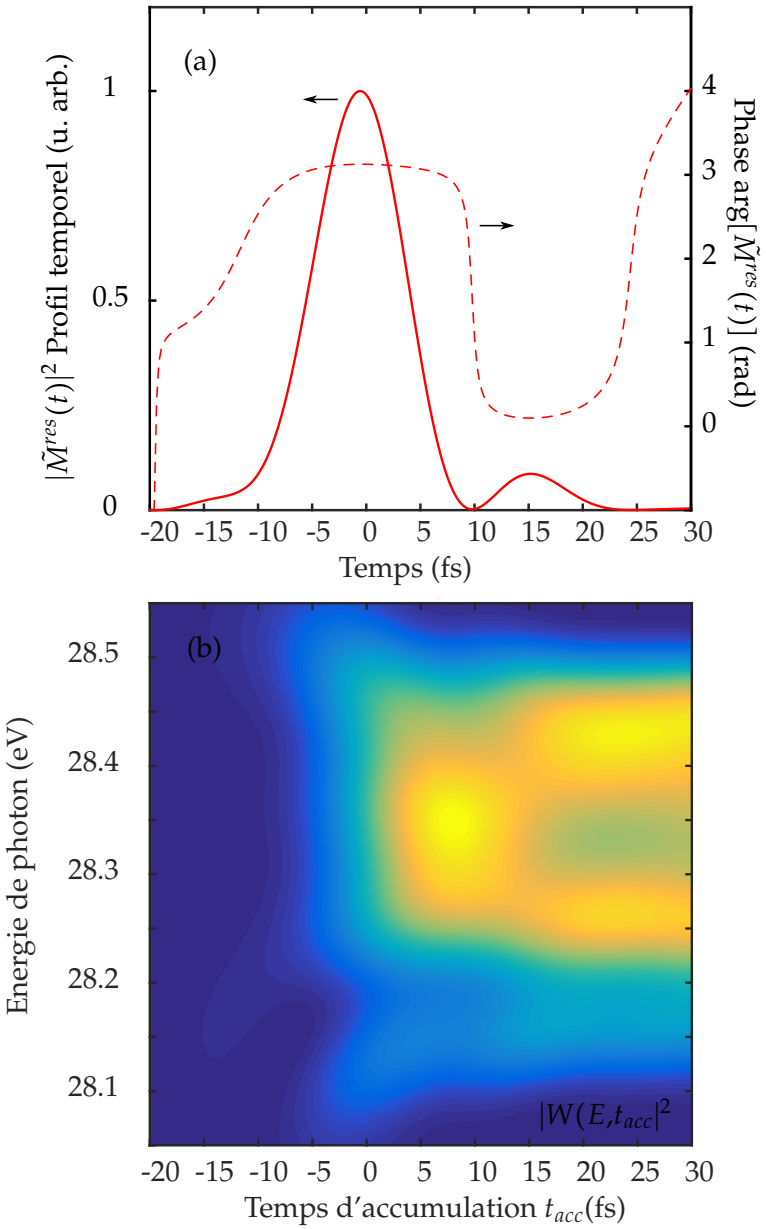

FIGURE 11.9: (a) Profil temporel (trait continu) et phase (pointillés) du paquet d'onde électronique obtenu à partir de la transformée de Fourier du pic satellite SB_{18} après la séparation (i.e. SB_{18} $(^2P_{1/2})$; données en rouge figure 11.8). Pour l'amplitude, la normalisation par le pic satellite non résonant décrite au chapitre 7 est utilisée. (b) Spectre de photoélectrons tracé en fonction de la borne supérieure d'intégration de la transformée de Fourier inverse.

amplitudes et phases mesurées et reconstruites par cette technique semble indiquer que les différences de dynamiques entre les deux états sont faibles. Une analyse attentive des données spectroscopiques de la figure 11.1 indique par exemple des valeurs de q légèrement différentes dans les deux voies. Pour accéder à ces différences, plusieurs directions sont possibles : d'une part, théoriquement, développer une analyse plus précise des deux composantes qui se mélangent dans le spectrogramme, voire comparer directement avec des simulations avancées prenant les

deux en compte ; d'autre part, expérimentalement, utiliser des harmoniques spectralement plus étroites que ΔE_{SO} pour bien séparer les photoélectrons des deux canaux. Une différence de phase entre les deux voies pourrait également apparaître comme un changement du rapport des intensités des deux canaux ($\sigma_{3/2}/\sigma_{1/2}$) dans le spectrogramme. La procédure actuelle de séparation des contributions n'est pas sensible à un changement de ce rapport, mais pourrait être améliorée pour tenir compte de cet effet.

Conclusions de la partie IV

Dans cette partie, nous avons étudié la phase des transitions vers des états auto-ionisants dans le néon et l'argon. À la différence des états de l'hélium étudiés dans la partie III, les résonances étudiées sont couplées à deux continua de symétrie différente s et d, et l'ion résultant peut être produit dans deux états de spin-orbite différent. Ce deuxième effet est plus visible dans l'argon, de numéro atomique plus élevé.

Dans le néon, nous avons effectué la première mesure de phase de la transition vers l'état $2s3p$ en accordant le laser de génération. Nous avons pu comparer les résultats avec des calculs théoriques utilisant des outils de chimie quantique récemment développées. Dans l'argon, nous avons d'abord reproduit les mesures de la phase de la transition vers la résonance $3s4p$ en accordant le laser de génération effectuées par [Kotur et al., 2016]. Nous avons mis en évidence des différences entre nos résultats et ceux de la littérature que nous avons attribuées aux conditions expérimentales distinctes. Par la suite, grâce à une meilleure résolution spectrale, nous avons mesuré cette phase grâce à la méthode Rainbow RABBIT. Avec cette méthode, nous avons distingué deux contributions provenant d'états de spin-orbite différent. Numériquement, il a été possible d'isoler une unique contribution afin de reconstruire la dynamique du paquet d'ondes électronique résonant d'un seul canal et la construction du profil de la résonance au cours du temps.

Les expériences que nous avons effectuées n'ont pas encore permis d'observer les différences de dynamiques d'auto-ionisation vers les deux continua, ni dans les deux canaux spin-orbite. La distribution angulaire des photoélectrons est différente selon la symétrie des états impliqués. Ainsi pour observer des différences entre les transitions vers les continua s et d, il faudrait résoudre angulairement les oscillations des pics satellites [Hockett, 2017]. C'est-à-dire faire une expérience de type RABBIT en détectant les électrons dans un spectromètre imageur de vitesse [Villeneuve et al., 2017] ou un COLTRIMS.

Pour observer des différences entre canaux spin-orbite, il faudrait étudier une résonance d'auto-ionisation dans un gaz de numéro atomique plus élevé pour lequel le couplage spin-orbite est plus important (Kr ΔE_{SO} = 0.67 eV ou Xe ΔE_{SO} = 1.31 eV). L'analyse RABBIT est plus délicate lorsque les harmoniques et les pics satel-

lites se recouvrent partiellement [Jordan et al., 2017], mais l'utilisation de la méthode Rainbow RABBIT permettrait de résoudre spectralement les contributions des harmoniques et des pics satellites (comme utilisé par [Isinger et al., 2017]). Par ailleurs, les différences attendues sont plus importantes si le couplage spin-orbite joue un plus grand rôle. En spectroscopie statique, [Codling et al., 1980] ont mesuré des paramètres d'asymétrie différents pour les deux composantes spin-orbite du xénon au voisinage de la résonance $5s6p$. Enfin, remarquons que les effets du couplage spin-orbite sont plus importants dans les états doublement excités proches des seuils, comme l'ont remarqué [Schulz et al., 1996][Canton-Rogan et al., 2000] et [Denise Caldwell et al., 2000].

Cinquième partie

Polarimétrie de l'émission harmonique générée par un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé

INTRODUCTION

Jusqu'à présent, nous avons utilisé le rayonnement harmonique comme source de photons XUV pour des expériences de photo-ionisation résolues temporellement. Nous n'avons pas exploité une caractéristique essentielle de la lumière : son état de polarisation. En effet, l'interaction avec un rayonnement polarisé circulairement est une sonde de la nature chirale de la matière [Pasteur, 1848]. En particulier dans le domaine de l'extrême UV et des rayons X mous, la polarisation circulaire a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes : dans les molécules, la photo-ionisation d'une molécule chirale par un rayonnement polarisé circulairement crée une asymétrie avant-arrière dans la distribution angulaire de photoélectrons, un phénomène connu comme le dichroïsme circulaire de photoélectrons [Powis, 2000][Böwering et al., 2001] et extrêmement sensible aux détails fins du potentiel moléculaire. L'interaction de molécules achirales avec un rayonnement synchrotron polarisé circulairement a également été utilisée comme sonde de dynamiques induites par l'ionisation d'électrons de cœur [Travnikova et al., 2010], ou au voisinage de résonances de forme [Jahnke et al., 2002] ou d'autoionisation [Dowek et al., 2010]. Dans les solides, l'interaction de rayons X polarisés circulairement avec un matériau magnétique donne lieu au dichroïsme circulaire magnétique [Stöhr, 1995]. Ce phénomène est dépendant des éléments constitutifs du matériau et permet donc l'imagerie holographique de domaines magnétiques [Eisebitt et al., 2004].

La production d'impulsions ultra-brèves dans l'XUV et les rayons X mous polarisées circulairement permettrait donc l'étude résolue en temps de la reconnaissance chirale [Comby et al., 2016] ou bien des dynamiques de spin dans les matériaux magnétiques [Beaurepaire et al., 1996]. Les grandes installations comme les synchrotrons sont capables de fournir un rayonnement polarisé circulairement sur une large gamme spectrale (par exemple au synchrotron SOLEIL sur les lignes DESIRS [Nahon et al., 2012] ou PLEIADES [SOLEIL, 2010]), mais ne possèdent pour le moment pas la résolution temporelle nécessaire pour étudier des dynamiques sub-picoseconde. Des durées d'impulsions plus courtes pourront peut-être être produites grâce au *femto-slicing*. Récemment, les lasers à électrons libres FERMI dans l'XUV [Allaria et al., 2014] et LCLS dans les rayons X mous [Lutman et al., 2016] ont démontré leur capacité à produire des impulsions polarisées circulairement de quelques dizaines de femtosecondes. Cependant le temps nécessaire pour passer d'une polarisation circulaire gauche à une polarisation circulaire droite est de quelques dizaines de secondes, les propriétés de polarisation ne sont pour le moment pas démontrées sur toute la gamme spectrale accessible, et les impulsions de laser à électrons libres non-injectés présentent de grandes fluctuations d'énergie et de spectre tir-à-tir.

Diverses méthodes de production d'harmoniques d'ordre élevé de polarisation circulaire ont été proposées. La plus intuitive, inspirée des méthodes optiques dans le visible, est la mise en forme d'un rayonnement harmonique polarisé linéairement *a posteriori* avec un élément déphaseur assimilable à une lame quart d'onde. La faible transmission des composants optiques dans l'XUV impose l'utilisation de réflexions sur des miroirs multicouches, tel que le dispositif développé par [Vodungbo et al., 2011]. Ce schéma a été utilisé avec succès pour mesurer la dynamique de spin dans le cobalt, le nickel et le platine autour de 60 eV à l'échelle femtoseconde [Willems et al., 2015]. Cependant il ne fonctionne pas sur une large gamme spectrale, possède une faible transmission (10-30%) et est onéreux. Pour produire efficacement un rayonnement harmonique polarisé circulairement, il s'agit donc de réfléchir au processus même de GHOE.

Dans cette partie, nous présenterons d'abord dans le chapitre 12 plusieurs méthodes d'ingénierie de la GHOE permettant de produire des harmoniques polarisées elliptiquement. Nous insisterons en particulier sur le dispositif de génération à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé. Dans le chapitre 13, nous étudierons numériquement les propriétés de polarisation des harmoniques générées par ce dispositif. Enfin dans le chapitre 14 nous utiliserons une méthode de caractérisation complète de l'état de polarisation du rayonnement afin d'étudier expérimentalement la GHOE à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé.

CHAPITRE 12

GÉNÉRATION D'HARMONIQUES D'ORDRE ÉLEVÉ POLARISÉES ELLIPTIQUEMENT

Dans ce chapitre, nous définirons d'abord les grandeurs utilisées pour caractériser la polarisation du rayonnement. Ensuite, nous présenterons les différentes méthodes développées pour produire des harmoniques d'ordre élevé polarisées elliptiquement. Nous montrerons d'abord que l'utilisation d'un faisceau fondamental elliptique est peu efficace et ne permet pas d'atteindre des ellipticités élevées, puis nous présenterons brièvement les méthodes de GHOE dans les molécules alignées et au voisinage de résonances permettant d'obtenir un rayonnement harmonique elliptique. Enfin nous détaillerons le schéma de GHOE utilisant une impulsion laser à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé qui sera étudié numériquement et expérimentalement dans les chapitres suivants.

12.1 Polarisation de la lumière

12.1.1 Grandeurs caractéristiques

Considérons une onde plane monochromatique[1] $\vec{E}(z,t)$ de pulsation ω_0. D'après les équations de Maxwell, le champ électrique est transverse, c'est-à-dire orthogonal à son vecteur d'onde $\vec{k}$. Dans un repère cartésien $(Oxyz)$ tel que le champ se propage selon la direction (Oz), on a :

$$\vec{E}(z,t) = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{0x}\cos(\omega_0 t - kz) \\ E_{0y}\cos(\omega_0 t - kz + \phi) \\ 0 \end{pmatrix} \tag{12.1}$$

L'extrémité du vecteur champ électrique est l'ensemble des points tel que [Born et Wolf, 1980] :

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 - 2\frac{E_x E_y}{E_{0x}E_{0y}}\cos\phi = \sin^2\phi \tag{12.2}$$

qui est l'équation d'une ellipse (voir figure 12.1). L'ellipse de polarisation est entièrement décrite dans $(Oxyz)$ par la donnée des amplitudes du champ selon (Ox) et (Oy), E_{0x} et E_{0y}, et de la phase relative entre ces deux composantes ϕ. Ces données sont équivalentes aux paramètres géométriques de l'ellipse : son demi grand axe a et demi petit axe b ainsi que l'angle ψ entre le grand axe de l'ellipse et la direction

1. Le champ électrique, noté $\mathcal{E}$ dans le reste du manuscrit est désormais noté E pour éviter sa confusion avec l'ellipticité ϵ.

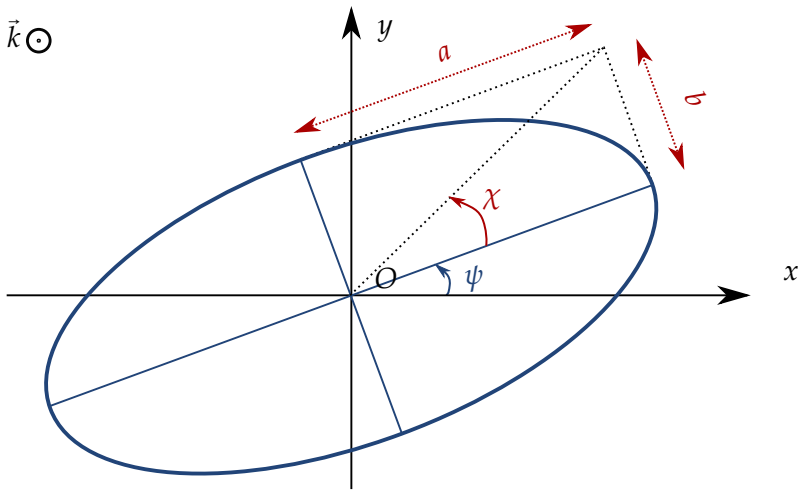

FIGURE 12.1: Ellipse de polarisation.

(Ox). L'ellipticité $\epsilon \in [-1;1]$ est définie telle que

$$\epsilon = \tan\chi = \pm\frac{b}{a} \tag{12.3}$$

Si $\epsilon > 0$ (resp. $\epsilon < 0$), l'ellipse est parcourue dans le sens horaire (resp. trigonométrique) lorsqu'elle est regardée par un observateur dans la direction opposée à la direction de propagation (c'est-à-dire regardant la lumière "venir vers lui") et la polarisation est appelée polarisation elliptique droite (resp. gauche). Dans ce manuscrit, nous appellerons hélicité le sens de rotation de l'ellipse (diverses acceptions selon les auteurs). Si $E_{0x} = E_{0y}$, la polarisation est circulaire et $\epsilon = \pm 1$. Si $\epsilon = 0$, la polarisation est linéaire.

En pratique, le champ laser (ou harmonique) possède une durée finie, donc une certaine largeur spectrale autour de ω_0, et un profil transverse non homogène. Plaçons nous en $z = z_0$, en chaque point (x,y) du plan transverse et à l'instant t, le champ électrique est décrit localement par

$$\vec{E}(x,y,t) = E_x(x,y,t)\vec{u_x} + E_y(x,y,t)\vec{u_y} \tag{12.4}$$

Pour décrire globalement un tel champ, Stokes introduit une représentation à quatre paramètres définis par [Born et Wolf, 1980] :

$$S_0 =< E_x E_x^* + E_y E_y^* > \tag{12.5}$$
$$S_1 =< E_x E_x^* - E_y E_y^* > \tag{12.6}$$
$$S_2 =< E_x E_y^* + E_y E_x^* > \tag{12.7}$$
$$S_3 = i < E_x E_y^* - E_y E_x^* > \tag{12.8}$$

où la moyenne <> est une moyenne temporelle et spatiale. Ces paramètres ont une interprétation physique : S_0 est l'intensité totale, et S_1, S_2 et S_3 représentent l'intensité transmise par différentes combinaisons de déphaseurs et de polariseurs. Ils sont mesurables optiquement par une méthode décrite au paragraphe 12.1.2. Dans

le cas d'une onde monochromatique, les paramètres de Stokes vérifient

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \tag{12.9}$$

Or il est possible que les différentes composantes temporelles et spatiales ne soient pas corrélées. Dans le cas extrême, toutes les orientations de E_x et E_y sont équiprobables et non corrélées durant la durée de l'observation et dans l'espace : la lumière est émise indépendamment par un grand nombre d'émetteurs. L'émission est alors dite non polarisée. C'est le cas de la lumière naturelle émise par rayonnement du corps noir, ou bien de la lumière émise par fluorescence. En général la lumière est partiellement polarisée, et on a la relation suivante entre les paramètres de Stokes :

$$S_0^2 \geqslant S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \tag{12.10}$$

avec égalité si et seulement si la lumière est complètement polarisée. Pour ne s'intéresser qu'à la polarisation du rayonnement (et non son intensité), il est utile de définir les paramètres de Stokes normalisés par S_0 : $s_1 = S_1/S_0$, $s_2 = S_2/S_0$ et $s_3 = S_3/S_0$. Le degré de polarisation de l'onde, P, est donné par

$$P = \frac{I_{\text{pol}}}{I_{\text{tot}}} = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2} \tag{12.11}$$

Les paramètres de Stokes sont reliés aux paramètres géométriques de l'ellipse :

$$\psi = \frac{1}{2} \arctan \frac{s_2}{s_1} \tag{12.12}$$

$$\epsilon = \tan \left[\frac{1}{2} \arcsin \frac{s_3}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}} \right] \tag{12.13}$$

La donnée des trois paramètres de Stokes normalisés est suffisante pour décrire complètement la polarisation du champ, et est équivalente à la donnée de l'ellipticité ϵ, de l'angle ψ entre le grand axe de l'ellipse et (Ox) et du degré de polarisation P. D'après les équations 12.11 et 12.13, si la lumière est complètement polarisée il existe une relation directe entre ϵ et s_3. Cependant, si la lumière est partiellement polarisée, il est nécessaire de mesurer simultanément s_1, s_2 et s_3 pour déterminer l'ellipticité.

12.1.2 Caractérisation optique de la polarisation

Soit $I(\theta,\eta)$ l'intensité mesurée par un détecteur dans la direction θ par rapport à (Ox), lorsque la composante selon y est déphasée de η par rapport à la composante selon x. Cette intensité s'exprime en fonction des paramètres de Stokes [Gruson, 2015] :

$$I(\theta,\eta) = \frac{1}{2} \left[S_0 + S_1 \cos(2\theta) + S_2 \sin(2\theta) \cos(\eta) - S_3 \sin(2\theta) \sin(\eta) \right] \tag{12.14}$$

En pratique, dans le domaine optique le déphasage η est introduit par une lame quart d'onde, et on détecte l'intensité transmise (ou réfléchie) par un analyseur

dont la direction privilégiée est selon θ. Pour déterminer les trois paramètres de Stokes normalisés, on mesure $I(\theta,\eta)$ pour deux valeurs du déphasage η, typiquement $I(\theta,\eta = 0)$ et $I(\theta,\eta = \pi/2)$. Un ajustement de ces deux courbes donne accès aux grandeurs recherchées.

Dans le domaine XUV, les mesures de polarimétrie optique utilisent comme analyseur un polariseur dont la direction privilégiée est fixe (généralement un ou plusieurs miroirs métalliques en réflexion), et la direction θ est tournée grâce à une lame demi-onde. Pour introduire le déphasage η, il n'existe pas de matériau utilisable en transmission comme une lame quart d'onde optique. Il est possible d'utiliser la réflexion sur plusieurs miroirs métalliques [Vodungbo et al., 2011]. Cependant comme nous l'avons mentionné dans l'introduction ce dispositif est onéreux et de faible transmission car il utilise la réflexion sur quatre miroirs. Á notre conaissance, toutes les mesures de polarimétrie effectuées jusqu'à présent sur les harmoniques d'ordre élevé n'utilisaient pas d'élément déphaseur et étaient donc incomplètes. Ceci correspond donc à la mesure de $I(\theta,\eta = 0)$, et d'après l'équation 12.14 ne permet pas d'accéder à s_3. Ce paramètre est déterminé en supposant que le rayonnement est complètement polarisé ($P = 1$), c'est-à-dire $s_3 = \sqrt{1 - s_1^2 - s_2^2}$.

Ainsi, pour une caractérisation complète de la polarisation de l'émission harmonique, il est nécessaire de développer d'autres méthodes polarimétriques. Une telle méthode sera présentée et utilisée au chapitre 14.

12.2 Génération d'harmoniques d'ordre élevé à partir d'un laser polarisé elliptiquement

L'idée la plus simple pour produire un rayonnement harmonique polarisé elliptiquement est de chercher à transférer à l'XUV les propriétés de polarisation du faisceau fondamental.

La première expérience de GHOE à partir d'un laser polarisé elliptiquement a été effectuée par [Budil et al., 1993]. Un laser à colquiriite dopée au chrome Cr :$LiSrAlF_6$ produit des impulsions de 125 fs à 825 nm qui sont focalisées dans un gaz rare pour générer les harmoniques d'ordre élevé. La polarisation du laser est variée de linéaire à circulaire gauche et droite grâce à une lame quart d'onde large bande. Le signal harmonique est mesuré en fonction de l'ellipticité du laser. Les résultats pour les harmoniques 15 à 63 dans le néon sont reportés figure 12.2. On constate que l'efficacité de génération décroit exponentiellement avec l'ellipticité IR au carré :

$$I_q \propto \mathrm{e}^{-\beta_q \epsilon^2} \tag{12.15}$$

Pour $|\epsilon| = 0.2$, le signal diminue de plus d'un ordre de grandeur par rapport au cas linéaire. La décroissance est plus rapide lorsque l'ordre de l'harmonique est grand. Cette observation s'interprète facilement dans le cadre semi-classique du modèle en trois étapes présenté partie I : la diminution de l'efficacité de génération

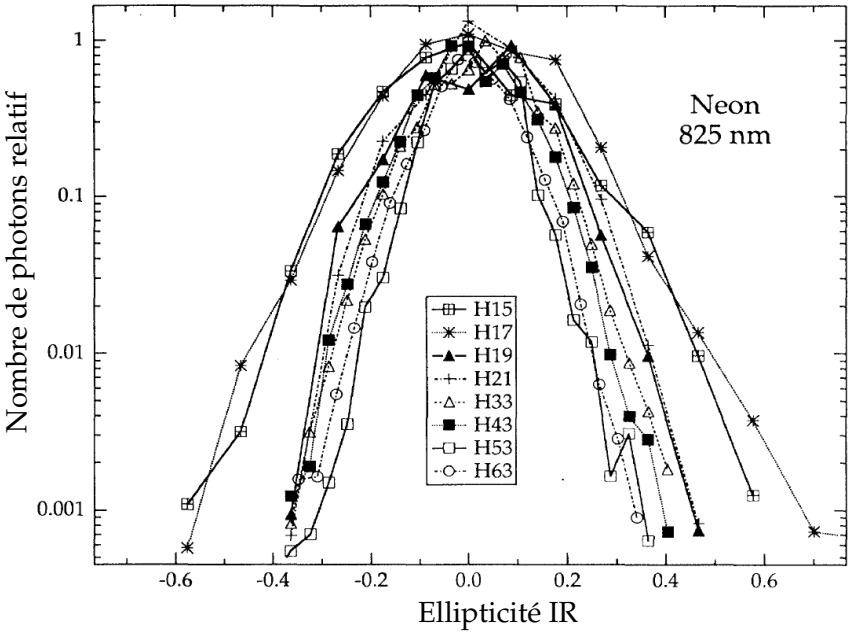

FIGURE 12.2: Signal harmonique en fonction de l'ellipticité du laser IR, normalisé par rapport à la polarisation linéaire (échelle logarithmique). Extrait de [Budil et al., 1993].

avec l'ellipticité du champ est due au fait que la trajectoire électronique dans le continuum ne recombine pas sur l'ion parent.

Quelques années plus tard, l'ellipticité et l'angle de l'ellipse de polarisation d'harmoniques générées dans plusieurs gaz rares à partir d'un faisceau IR (titane :saphir) polarisé elliptiquement ont été mesurés optiquement [Weihe et al., 1995][Weihe et Bucksbaum, 1996][Antoine et al., 1997]. Les résultats expérimentaux d'Antoine *et al.* sont comparés à des calculs dans l'approximation du champ fort (*Strong Field Approximation, SFA*), incluant la propagation. Les résultats pour les harmoniques 17 et 23, correspondant respectivement à la fin du plateau et à la coupure à l'intensité utilisée dans l'argon, sont reproduits figure 12.3. Comme nous l'avons discuté au paragraphe 12.1.2, la mesure de l'ellipticité par une méthode optique est incomplète et ne permet pas de déterminer le paramètre de Stokes s_3, mais seulement s_1 et s_2. Le calcul de l'ellipticité se fait alors en utilisant les relations 12.11 et 12.13, en supposant le rayonnement complètement polarisé ($P = 1$). Ainsi, la grandeur mesurée est seulement une valeur apparente maximale de l'ellipticité harmonique, ϵ_q^{app}. Si le rayonnement est seulement partiellement polarisé, l'ellipticité de la partie polarisée de la lumière ("vraie" ellipticité) est inférieure à ϵ_q^{app}. Les figures 12.3c et d montrent que l'angle de rotation de l'ellipse est faible et augmente de manière quasi-linéaire avec l'ellipticité IR. Les figures 12.3a et b indiquent que l'ellipticité des harmoniques est une fonction croissante de l'ellipticité du fondamental, mais lui est inférieure, de manière plus significative pour les harmoniques de la coupure. Pour les harmoniques du plateau, une grande ellipticité mesurée est associée à un plus faible degré de polarisation. L'ellipticité "vraie" calculée est alors deux fois plus faible que l'ellipticité mesurée.

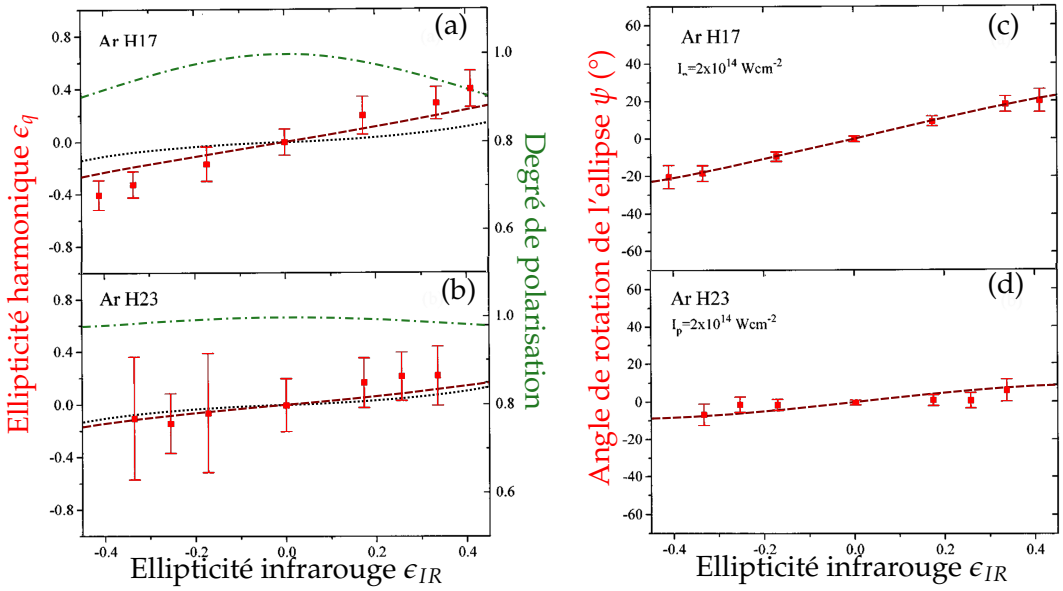

FIGURE 12.3: (a-b) Ellipticité harmonique apparente ϵ_q^{app} mesurée par une loi de Malus (points rouges) et calculée (pointillés rouges), "Vraie" ellipticité calculée (pointillés noirs) et degré de polarisation calculé (pointillés verts, échelle de droite) pour les harmoniques 17 (a) et 23 (b) de l'argon. Le signe de l'ellipticité mesurée n'est pas possible à déterminer ici, il est donc choisi identique à celui de l'ellipticité calculée. (c-d) Angle du grand axe de l'ellipse ψ mesuré (points rouges) et calculé (pointillés rouges) pour les harmoniques 17 (c) et 23 (d) de l'argon. Extrait de [Géneaux, 2016], adapté de [Antoine et al., 1997].

Ces deux expériences montrent qu'il est possible de transférer l'ellipticité du fondamental vers l'XUV lors de la génération d'harmoniques. Cependant, le processus est très peu efficace et ne permet pas d'atteindre des ellipticités élevées. Il est donc nécessaire de développer d'autres méthodes de production d'harmoniques et d'impulsions attoseconde polarisées elliptiquement.

12.3 Autres méthodes de génération d'harmoniques d'ordre élevé polarisées elliptiquement

12.3.1 Génération dans des molécules alignées

Par symétrie, les harmoniques d'ordre élevé générées par un laser polarisé linéairement dans un milieu isotrope sont polarisées linéairement. L'ellipticité ne peut provenir que d'une brisure de symétrie. Dans le paragraphe précédent, la brisure de symétrie provient du champ IR elliptique qui génère les harmoniques dans un milieu isotrope. Les rôles du champ et du milieu peuvent être inversés : les harmoniques peuvent être générées par un laser polarisé linéairement dans un milieu orienté.

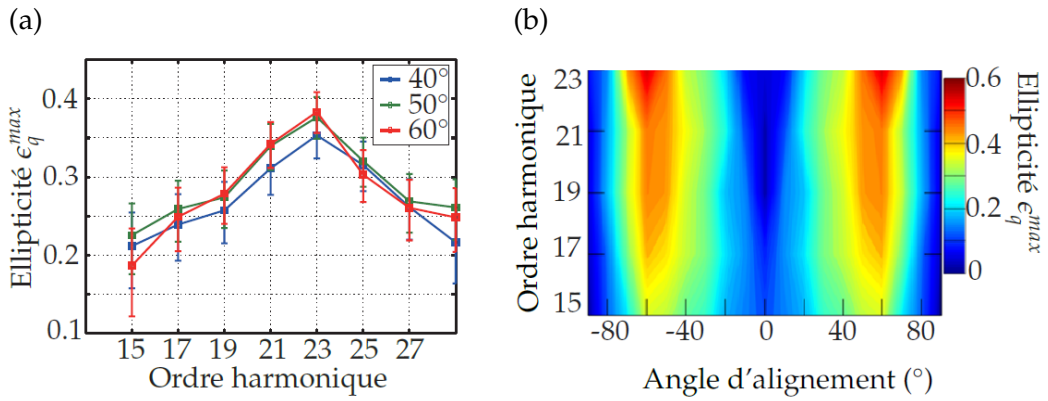

FIGURE 12.4: (a) Ellipticité ϵ_q^{app} en fonction de l'ordre harmonique pour plusieurs angles d'alignement de la molécule N_2 par rapport à la polarisation linéaire du laser de génération ($I_{\text{gen}} = 2 \times 10^{14}$ W/cm^2). Adapté de [Zhou et al., 2009]. (b) Ellipticité ϵ_q^{app} en fonction de l'ordre harmonique pour plusieurs angles d'alignement de la molécule N_2 par rapport à la polarisation linéaire du laser de génération ($I_{\text{gen}} = 8 \times 10^{13}$ W/cm^2). Adapté de [Mairesse et al., 2010].

Plusieurs méthodes d'alignement de molécules ont été développées pour la GHOE, en particulier dans le cadre de la spectroscopie harmonique. Dans le schéma le plus courant d'alignement impulsionnel, une pré-impulsion laser intense de quelques centaines de femtosecondes est focalisée dans le gaz et crée un paquet d'onde rotationnel dans l'état fondamental de la molécule. Ce paquet d'onde évolue librement après l'interaction, et se rephase périodiquement (toutes les périodes rotationnelles de la molécule $T_{\text{rot}} = 1/2cB$; pour N_2 $B = 1.998$ cm^{-1} d'où $T_{\text{rot}} = 8.35$ ps) à des instants où les molécules sont alignées parallèlement à la polarisation du laser de pompe [Rosca-Pruna et Vrakking, 2001]. L'impulsion laser de GHOE est retardée de manière à générer les harmoniques à l'instant où les molécules sont alignées. À cet instant, l'impulsion laser de pompe n'est plus présente dans le milieu et ne perturbe pas la GHOE.

En utilisant cette méthode, [Zhou et al., 2009] puis [Mairesse et al., 2010] ont mesuré optiquement l'ellipticité maximale des harmoniques générées dans des molécules de N_2 alignées, pour plusieurs angles d'alignement. Les résultats sont reproduits figure 12.4. Dans ces deux expériences, une ellipticité apparente ϵ_q^{app} significative (≈ 0.35 et $\approx 0.4 - 0.5$ resp.) a été mesurée pour les harmoniques 21 - 23 d'un laser à 800 nm lorsque les molécules sont alignées à 60° de la polarisation du laser. Soulignons ici que le signe de l'ellipticité ainsi que le degré de polarisation du rayonnement n'est pas mesurable dans ces expériences. En réalité, l'interprétation de ces résultats est plus complexe qu'une simple brisure de symétrie : la même expérience de GHOE dans CO_2 aligné produit des harmoniques polarisées linéairement [Zhou et al., 2009]. L'ellipticité est due à l'interférence entre plusieurs canaux d'ionisation lors de la GHOE dans N_2, et est donc un résultat important pour la spectroscopie harmonique.

En revanche, la production d'harmoniques elliptiques à partir de molécules alignées s'avère peu pratique. Si le niveau de signal est cette fois-ci suffisant, la technique est complexe à mettre en œuvre. Une ellipticité harmonique élevée requiert un excellent taux d'alignement des molécules qui peut s'obtenir :

- En diminuant la température rotationnelle du gaz grâce à l'utilisation d'un jet pulsé [Camper, 2014] ; cependant l'utilisation d'un jet pulsé diminue la densité du milieu et donc le flux de photons XUV.
- En utilisant un schéma d'alignement à plusieurs impulsions [Cryan et al., 2009] : une nouvelle impulsion d'alignement interagit avec les molécules à chaque période rotationnelle, ce qui complexifie considérablement le dispositif expérimental et requiert une quantité d'énergie importante pour la pompe.

Par ailleurs, si l'intensité du faisceau d'alignement n'est pas homogène spatialement dans la zone de génération des harmoniques, ou bien s'il existe une gigue spatiale ou temporelle du faisceau d'alignement, des simulations avec le modèle QRS (*Quantitative Rescattering Theory*, [Le et al., 2009]) ont montré que les harmoniques générées dans N_2 aligné n'étaient pas complètement polarisées ($P \approx 0.9$) [Gruson, 2015]. Toutes ces contraintes pour obtenir un rayonnement harmonique d'ellipticité significative (mais inférieure à 0.5) ont contribué au développement d'autres méthodes de GHOE polarisées elliptiquement.

12.3.2 Génération au voisinage d'une résonance

Dans la technique présentée ci-dessus, la préparation du milieu préalable à la GHOE elliptiques requiert un équipement expérimental relativement lourd. Ainsi, il serait pratique d'utiliser une propriété intrinsèque au milieu de génération qui exalte la production de rayonnement elliptique. [Ferré et al., 2015b] ont montré que la GHOE au voisinage de résonances possédait ce type de propriété. Tout d'abord, les auteurs ont généré les harmoniques d'un laser à 400 nm polarisé elliptiquement ($\epsilon_{\text{fond}} = 0.4$) dans l'argon (figure 12.5). Nous avons vu précédemment que l'ellipticité harmonique est inférieure à l'ellipticité du fondamental [Antoine et al., 1997]. De manière surprenante, Ferré *et al.* ont mesuré par polarimétrie optique $\epsilon_5^{\text{app}} = 0.77$, soit deux fois l'ellipticité du fondamental, pour l'harmonique 5. L'harmonique 5 à 400 nm ($\approx 5 \times 3.1 = 15.5$ eV) se trouve sous le seuil d'ionisation de l'argon, dans une région spectrale riche en états de Rydberg. La présence de ces résonances modifie donc les propriétés de polarisation de l'harmonique, ce qui est confirmé également par des calculs théoriques.

Dans la suite de leur travail, [Ferré et al., 2015b] montrent que cette propriété s'étend aux résonances de forme. L'ellipticité d'harmoniques générées au voisinage de la résonance de forme de SF_6 vers 25 eV [Yang et al., 1998] [Ferré et al., 2015a] atteint $\epsilon_{15}^{\text{app}} \approx 0.8$ pour $\epsilon_{\text{fond}} = 0.2$ (figure 12.6).

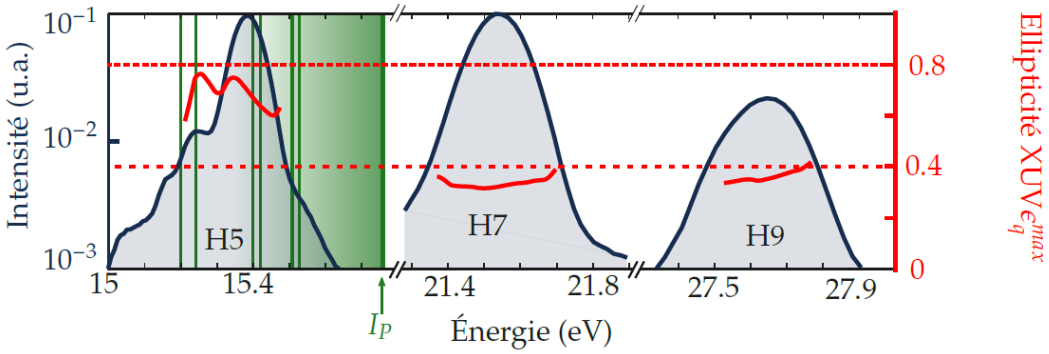

FIGURE 12.5: Intensité du signal et ellipticité maximale ϵ_q^{app} mesurée par polarimétrie optique d'harmoniques générées dans l'argon par un laser à 400 nm d'ellipticité $\epsilon_{\text{fond}} = 0.4$. L'énergie de quelques états de Rydberg de l'argon est indiquée en vert. Adapté de [Ferré et al., 2015b].

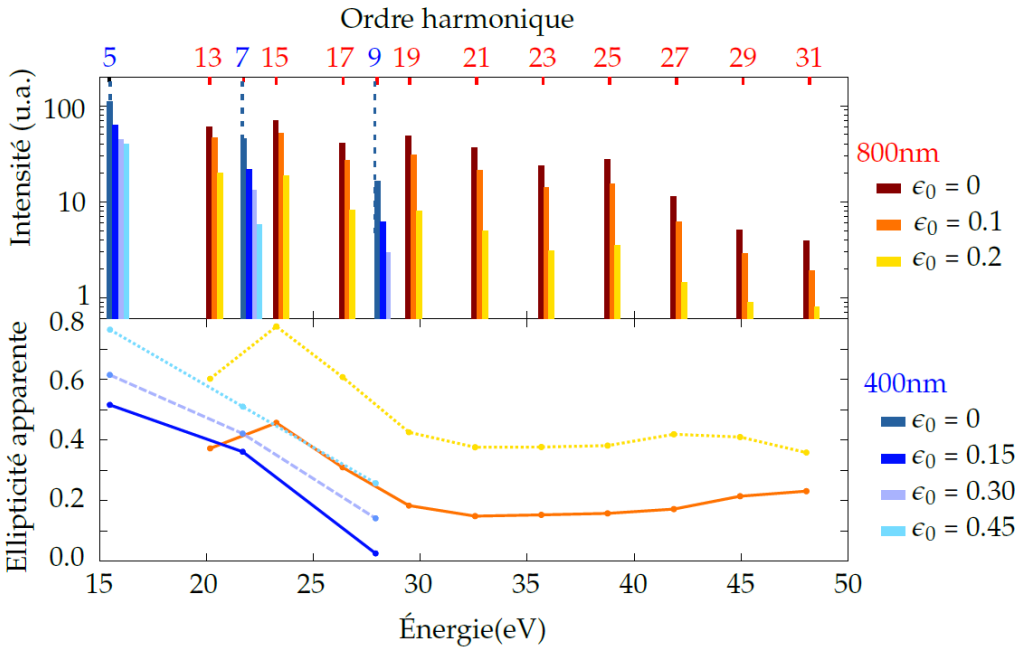

FIGURE 12.6: Intensité du signal (haut) et ellipticité apparente ϵ_q^{app} (bas) mesurée par polarimétrie optique d'harmoniques générées dans SF_6 par un laser à 400 nm ou 800 nm d'ellipticité variable. Adapté de [Ferré et al., 2015b].

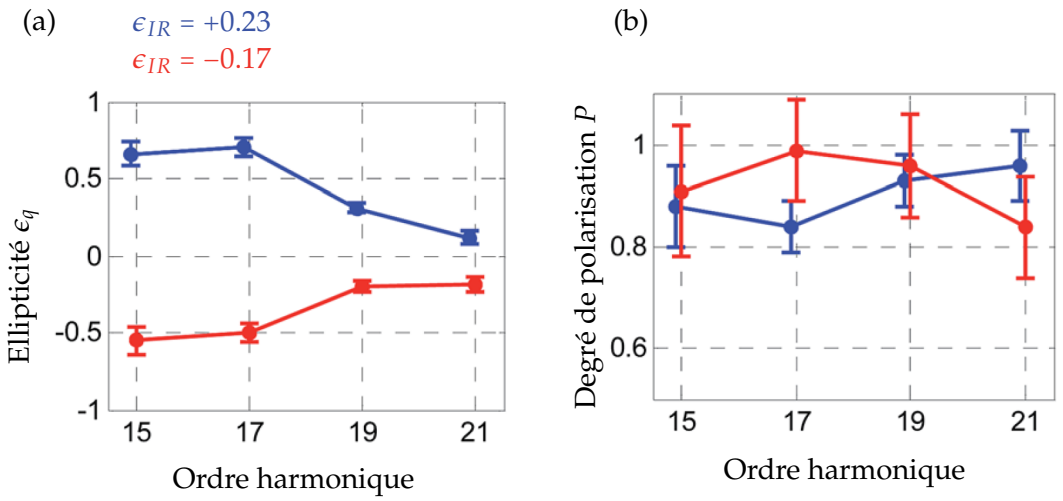

FIGURE 12.7: Ellipticité "vraie" ϵ_q (a) et degré de polarisation P (b) d'harmoniques générées dans SF_6 par un laser à 800 nm polarisé elliptiquement avec ϵ_{IR} = +0.23 (bleu) et -0.17 (rouge) mesurés par polarimétrie moléculaire. Adapté de [Veyrinas et al., 2016].

Ces mesures de polarimétrie optique ont été confirmées par notre groupe lors de mesures de polarimétrie moléculaire [Veyrinas et al., 2016] [Gruson, 2015]. Cette méthode sera présentée en détail dans le chapitre 14. Elle permet, entre autres, de mesurer tous les paramètres de Stokes du rayonnement, donc de séparer la polarisation circulaire de la partie non polarisée. L'ellipticité correspond donc à la "vraie" ellipticité de la partie polarisée du rayonnement. Les résultats obtenus sont présentés figure 12.7. Nous avons mesuré une ellipticité de $\epsilon_q \approx +0.7$ avec $\epsilon_{\text{fond}} = +0.23$ et $\epsilon_q \approx -0.6$ avec $\epsilon_{\text{fond}} = -0.17$ pour les harmoniques 15 et 17 générées dans SF_6 avec un laser à 800 nm. Les deux autres harmoniques mesurées possèdent une ellipticité modeste. Nous soulignons ici qu'il s'agit de la première mesure du signe de ϵ_q dans ces conditions. Par ailleurs, nous avons pu déterminer le degré de polarisation des harmoniques. Les barres d'erreur conséquentes ne permettent cependant pas de conclure sur l'existence d'une dépolarisation dans le rayonnement harmonique produit au voisinage de la résonance de forme de SF_6.

Les harmoniques de SF_6 ont été utilisées dans une expérience de dichroïsme circulaire de photoélectrons [Ferré et al., 2015b], démontrant ainsi que ce schéma permet la génération d'un flux suffisant de photons XUV de polarisation quasi-circulaire. Cependant, les résonances utilisées ci-dessus (état de Rydberg sous le seuil, résonance de forme) sont situées au voisinage des potentiels d'ionisation atomiques ou moléculaires, soit à des énergies de l'ordre de quelques dizaines d'électron-volts. Les résonances de forme sont moins étroites spectralement que les résonances atomiques, mais restent localisées spectralement. Ce schéma de génération apparaît donc comme un bon outil de production de rayonnement XUV elliptique pour l'étude de dichroïsmes circulaires dans les molécules, mais ne permet pas d'atteindre les énergies et les largeurs spectrales nécessaires, par exemple, pour l'étude

de matériaux magnétiques [Stöhr, 1995].

12.4 Génération d'harmoniques d'ordre élevé à partir d'un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé

Le schéma de GHOE à partir d'un mélange de deux impulsions à la fréquence fondamentale et sa seconde harmonique (généralement 800 nm et 400 nm) polarisées circulairement en sens opposé a été proposé expérimentalement par [Eichmann et al., 1995]. De manière surprenante, cette configuration à deux couleurs produit efficacement un spectre très étendu, composé de toutes les harmoniques exceptées les multiples de 3. Dans une approche multiphotonique de la GHOE, le système absorbe un nombre m de photons de fréquence ω et un nombre n de photons de fréquence 2ω :

$$\Omega_{n,m} = n \times \omega + m \times 2\omega \tag{12.16}$$

L'émission du photon harmonique de fréquence $\Omega_{n,m}$ correspond à une variation de moment angulaire orbital du système $\Delta\ell = \pm 1$. Ainsi le système doit absorber un nombre total de photons impair, soit un photon supplémentaire d'une couleur, pour conserver le moment angulaire :

$$n = m \pm 1 \tag{12.17}$$

Les fréquences harmoniques autorisées sont donc

$$\Omega_{m\pm1,m} = (3m \pm 1)\omega \tag{12.18}$$

Par ailleurs, les deux impulsions à ω et 2ω sont polarisées circulairement en sens opposé. Donc l'un des faisceaux porte un moment angulaire de spin de +1 tandis que l'autre porte un moment angulaire de spin de -1 (en unités de $\hbar$). Par conservation du moment angulaire de spin, l'harmonique émise porte le moment angulaire du photon supplémentaire absorbé. Donc les harmoniques $3m + 1$ (resp. $3m - 1$) sont polarisées circulairement dans le même sens que le faisceau à la fréquence ω (resp. 2ω).

Ces conclusions des lois de conservations ont été remarquées dès les travaux pionniers de [Eichmann et al., 1995], mais sans que la mesure de l'état de polarisation des harmoniques ne soit effectuée. Ce schéma permet donc en principe la production d'harmoniques polarisées circulairement sur tout le spectre, dont l'hélicité alterne et est contrôlée par l'hélicité respective des champs à ω et 2ω.

Bien qu'utilisant des champs polarisés circulairement ($\epsilon_{\omega,2\omega} = \pm 1$), la GHOE avec ce schéma est très efficace. En réalité, le champ électrique total ressenti par l'électron ne décrit pas un cercle, comme dans le cas d'un seul champ générateur circulaire (figure 12.1), mais un trèfle à trois feuilles (figure 12.8(a)). Dans ce champ,

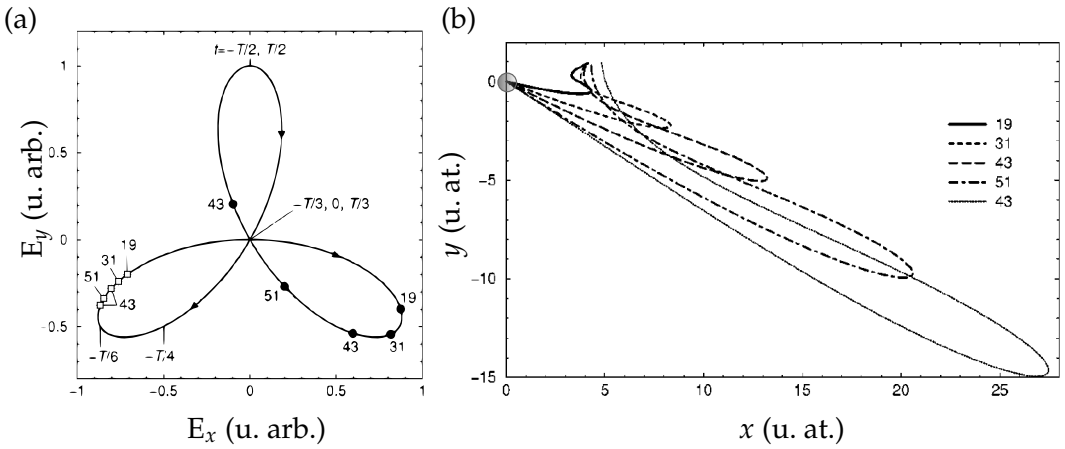

FIGURE 12.8: (a) Courbe décrite par le champ électrique à deux couleurs pendant une période du champ à ω, avec $\hbar\omega$ = 1.6 eV et $I_\omega = I_{2\omega} = 4 \times 10^{14}$ W/cm^2. (b) Trajectoires électroniques correspondant aux harmoniques 19 à 51. Les instants d'ionisation et de recombinaison pour les différentes trajectoires sont indiquées par des carrés blancs et des cercles noirs respectivement en (a). La position du cœur ionique est matérialisée par un cercle. Extrait de [Milošević et al., 2000]

[Milošević et al., 2000] ont calculé les trajectoires électroniques dans l'approximation du champ fort. Tout comme il existe des trajectoires "courtes" et "longues" dans la GHOE à une couleur polarisée linéairement (voir partie I), plusieurs trajectoires électroniques sont susceptibles d'émettre des harmoniques. Cependant, les auteurs montrent qu'une famille de trajectoires domine l'émission ; elles sont représentées figure 12.8(b) et correspondent à des instants d'ionisation et de recombinaison indiquées sur la figure 12.8(a). Les trajectoires commencent à ≈ 4 unités atomiques du cœur (ce qui correspond à la "sortie du tunnel" lors de l'ionisation) et recombinent sur le cœur en suivant une trajectoire très semblable au cas de la GHOE à une couleur linéaire, ce qui explique l'importante efficacité de ce dispositif de génération. Par ailleurs, l'émission harmonique correspondante est alors polarisée linéairement, comme le laisse supposer le dipôle induit à la recollision (figure 12.8(b)).

Ce processus se répète trois fois pendant une période T du champ à ω en tournant de 120°, c'est-à-dire à chaque "feuille" du trèfle. La combinaison des trois émissions attoseconde linéaires dont la polarisation tourne de 120° tous les $T/3$ est responsable de la circularité des harmoniques. C'est donc la **symétrie dynamique** dans l'interaction champ-atome qui est responsable de la circularité des harmoniques. On peut montrer que les lois de conservation mentionnées au début du paragraphe 12.4 sont la conséquence de cette symétrie dynamique [Neufeld et al., 2017]. Le rayonnement XUV possède donc des propriétés de polarisation inhabituelles : une harmonique donnée possède une polarisation circulaire, mais l'émission globale est constituée d'un train d'impulsion attoseconde émises tous les $T/3$ de polarisation linéaire tournant de 120° d'une impulsion à l'autre dans le train [Milošević et Becker, 2000].

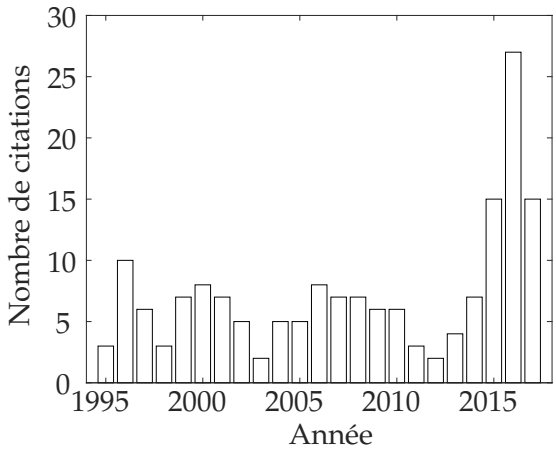

FIGURE 12.9: Nombre de citations par année de [Eichmann et al., 1995] analysé par Web of Knowledge en août 2017.

Comme le suggère la figure 12.9, l'expérience pionnière de [Eichmann et al., 1995] suscite un intérêt grandissant depuis 2014. Cette année-là, [Fleischer et al., 2014] déterminent l'ellipticité apparente ϵ_q^{app} par polarimétrie optique des harmoniques générées dans l'argon avec ce schéma à deux couleurs. Les auteurs mesurent $|\epsilon_{19}^{\text{app}}| \approx 1$ et $|\epsilon_{20}^{\text{app}}| \approx 0.8$. Une autre mesure effectuée lorsque le champ à 800 nm n'est pas parfaitement circulaire indique une diminution de $|\epsilon_{20}^{\text{app}}|$, conformément aux prédictions théoriques de [Milošević et al., 2000]. Cependant, sans une mesure simultanée du paramètre de Stokes s_3 il est impossible d'attribuer l'ellipticité apparente à de la polarisation circulaire ou à une partie dépolarisée du rayonnement. Le signe de l'ellipticité n'est également pas déterminé ici. La première mesure du paramètre s_3 des harmoniques générées par un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé est effectuée par [Kfir et al., 2015] grâce à une mesure de dichroïsme circulaire magnétique dans les rayons X (DCMX ou *X-ray Magnetic Circular Dichroism*, XMCD) au seuil M du cobalt (figure 12.10). Les auteurs mesurent des signes opposées pour les s_3 de deux harmoniques consécutives, indiquant l'alternance de l'hélicité, avec les harmoniques $3m+1$ ($3m-1$) possédant la même hélicité que le champ à ω (resp. 2ω). Le paramètre s_3 des harmoniques $3m-1$ est significativement plus faible que pour les $3m+1$, indiquant une polarisation elliptique ou bien un faible degré de polarisation. Notons ici que l'expérience de DCMX ne permet pas la mesure simultanée des trois paramètres de Stokes mais uniquement de s_3 ; les auteurs ne peuvent donc pas déterminer le degré de polarisation du rayonnement.

Avec les travaux de [Fleischer et al., 2014] et [Kfir et al., 2015], la communauté de la physique ultra-rapide re-découvre l'immense potentiel de ce schéma de GHOE polarisées circulairement. En utilisant des longueurs d'onde plus élevées (800 nm et 1300 nm), [Fan et al., 2015] montrent expérimentalement que le schéma de génération reste valide avec des longueurs d'onde non multiples. En utilisant l'hélium comme milieu de génération, Fan *et al.* obtiennent un spectre d'harmoniques s'étendant jusqu'à 150 eV. Leurs paramètres s_3 sont déterminés par DCMX aux seuils M du fer ($\approx$ 53 eV) et N du gadolinium ($\approx$ 145 eV). Ils sont estimés par une simulation combinatoire à $|s_3| \approx 0.6$ pour les harmoniques les plus élevées (soit $\epsilon_q^{\text{app}} \approx 0.3$ en ap-

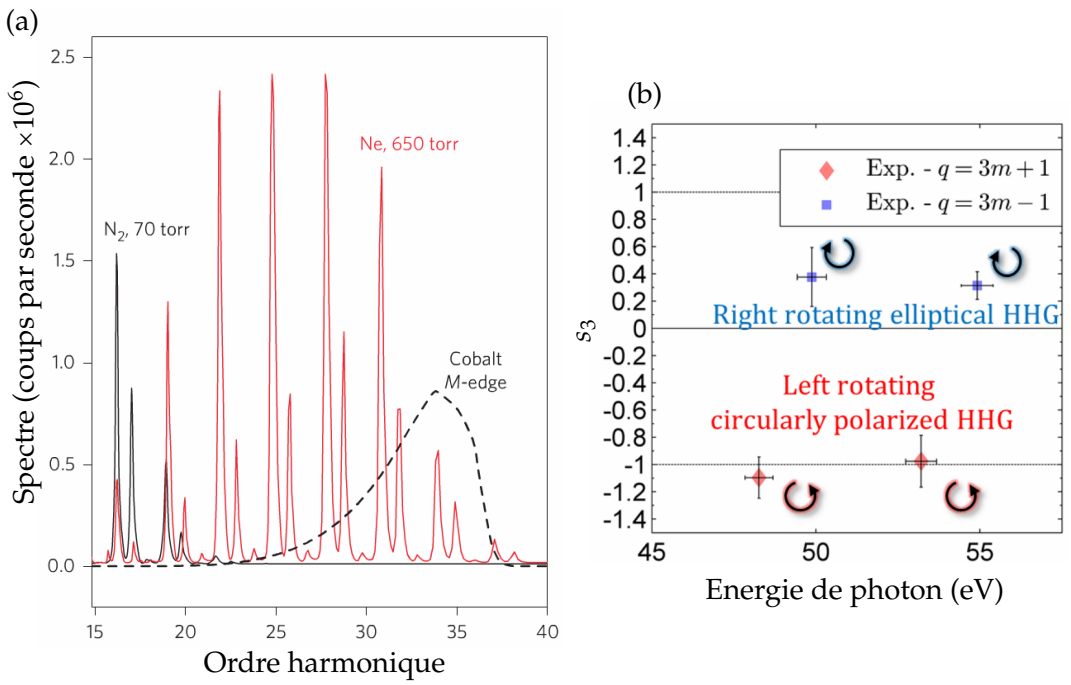

FIGURE 12.10: (a) Spectre généré dans le néon par deux champs laser à 790 nm et 395 nm de polarisation respectivement circulaire gauche et circulaire droite (rouge). Les harmoniques $3m-1$ et $3m+1$ ne sont pas de même intensité. Extrait de [Kfir et al., 2015]. (b) Paramètre de Stokes normalisé s_3 des harmoniques (31, 32) et (34, 35) mesurés par DCMX. Extrait du *Supplementary Information* de [Kfir et al., 2015].

pliquant la relation 12.13 et en supposant un rayonnement complètement polarisé). Cette déviation de la parfaite circularité est attribuée à une petite non-circularité des champs de génération [Fleischer et al., 2014][Milošević et al., 2000]. Lorsque l'écart à la circularité des champs générateurs est important, les harmoniques $3m$ peuvent être générées et sont observées dans le spectre.

En spectroscopie harmonique, [Baykusheva et al., 2016] utilisent ce schéma de génération comme sonde des symétries dynamiques de N_2 et SF_6, une utilisation également discutée théoriquement par [Reich et Madsen, 2016]. Plusieurs travaux ont étudié l'ionisation simple [Mancuso et al., 2016b] ou double [Mancuso et al., 2016a][Eckart et al., 2016] en champ fort avec le dispositif à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé.

Nous avons vu qu'à l'échelle du train d'impulsions attosecondes, les impulsions sont en principe polarisées linéairement. La question se pose alors de savoir si ce schéma de génération pourrait permettre de produire des impulsions attosecondes polarisées circulairement. S'il est possible de contrôler la différence d'intensité observée entre les harmoniques d'hélicité différente (figure 12.10(a)), et de générer un spectre où l'une des familles (par exemple $3m+1$) domine, la polarisation sera quasi-circulaire également à l'échelle attoseconde. Nous avons vu qu'une différence d'accord de phase peut être responsable de cet effet [Kfir et al., 2015]. D'autres causes peuvent également produire cette différence d'intensité : en étudiant les so-

lutions de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, [Medišauskas et al., 2015] ont montré que cette dernière est due à la génération à partir d'électrons p, comme par exemple dans le néon ou l'argon, dont l'ionisation tunnel dépend de leur nombre quantique magnétique [Ayuso et al., 2017]. Les calculs dans l'approximation du champ fort de [Milošević, 2015] arrivent aux mêmes conclusions.

À notre connaissance, la littérature a jusqu'à présent supposé que les harmoniques générées avec ce dispositif étaient complètement polarisées [2], sans que tous leurs paramètres de Stokes n'aient été mesurés simultanément. De plus, lorsqu'il est caractérisé, l'écart à la circularité des harmoniques est attribué uniquement à une imparfaite circularité de l'un des deux champs de génération. En pratique, l'intensité des deux champs, leur délai relatif ou leur durée peuvent-ils avoir une influence sur l'ellipticité et le degré de polarisation des harmoniques ? À quel point les règles de sélection dictant la circularité des harmoniques sont-elles strictes dans le cadre d'une expérience "réelle" ? Compte-tenu de tous les effets expérimentaux, quel est l'état de polarisation complet (s_1, s_2 et s_3) des harmoniques générées avec un tel dispositif ? Afin de tenter de répondre à ces questions, nous avons d'une part étudié numériquement l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux sur les paramètres de Stokes des harmoniques en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Ces résultats seront présentés dans le chapitre 13. Ces travaux ont été motivés par la mesure complète de l'état de polarisation des harmoniques générées avec deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé grâce à la méthode de polarimétrie moléculaire [Veyrinas et al., 2013][Veyrinas et al., 2016], effectuée en collaboration avec Kévin Veyrinas, Jean-Christophe Houver et Danielle Dowek de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay. Une version préliminaire de ces résultats a été présentée dans les thèses de Kévin Veyrinas [Veyrinas, 2015] et de Vincent Gruson [Gruson, 2015]. Nous en présenterons dans le chapitre 14 une version actualisée.

2. La question du degré de polarisation des harmoniques est soulevée par [Antoine et al., 1997], et par [Ruf et al., 2013] pour la GHOE dans des clusters de gaz rare.

CHAPITRE 13

ÉTUDE NUMÉRIQUE DE LA GÉNÉRATION D'HARMONIQUES D'ORDRE ÉLEVÉ PAR UN CHAMP À DEUX COULEURS POLARISÉES CIRCULAIREMENT EN SENS OPPOSÉ

Les résultats des expériences de polarimétrie moléculaire présentés au chapitre suivant nous ont amenés à nous interroger sur les causes possibles de déviation des propriétés idéales de polarisation présentées au chapitre précédent. Numériquement, il est possible d'étudier l'influence sur la polarisation des harmoniques de plusieurs paramètres de l'interaction champ-atome de manière indépendante. Dans ce chapitre, nous avons étudié la GHOE par un champ à deux couleurs polarisées elliptiquement en sens opposé dans les conditions suivantes :

i) dans l'hélium avec des impulsions à ω et 2ω d'enveloppes $\sin^2$ ultra-brèves.

ii) dans l'argon avec des impulsions trapézoïdales de plusieurs intensités.

iii) dans le cas ii) à intensité donnée, nous avons fait varier l'ellipticité du champ à ω.

iv) dans le cas ii), à intensité donnée et pour une ellipticité du champ à $\omega \neq \pm 1$, nous avons fait varier la phase relative entre les champs à ω et 2ω.

Notons ici que les simulations ne considèrent que la réponse de l'atome unique et ne prennent pas en compte les effets de propagation susceptibles de modifier l'état de polarisation harmonique [Antoine et al., 1997][Kfir et al., 2015][Fan et al., 2015]. Cependant l'utilisation d'un jet de gaz fin pour la GHOE, comme c'est le cas dans les expériences du chapitre suivant, devraient minimiser les effets macroscopiques (voir paragraphe 1.3).

13.1 Méthodes numériques

Tous les calculs de résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT) de ce chapitre ont été effectués par Thierry Auguste de l'équipe Attophysique du LIDYL.

L'ESDT est résolue en jauge vitesse sur une grille cartésienne à deux dimensions de taille 819.2×819.2 unités atomiques avec un pas de 0.2 ua.

$$i\frac{\partial\psi(x,y,t)}{\partial t} = \left[-\frac{1}{2}\Delta + V(x,y) + \vec{p}\cdot\vec{E}(t)\right]\psi(x,y,t) \tag{13.1}$$

Les valeurs propres et vecteurs propres de l'Hamiltonien stationnaire sont calculés avec la méthode du temps de propagation imaginaire, pour un potentiel de Rochester ("*soft-core*") reproduisant le potentiel d'ionisation de l'atome considéré :

$$V(x,y) = -\frac{(Z-1)\,\mathrm{e}^{-(x^2+y^2)}+1}{\sqrt{x^2+y^2+\eta}} \tag{13.2}$$

en unités atomiques, avec pour l'argon $Z = 18$ et $\eta = 1.04327$. Pour l'argon, les états $3p_{m=\pm1}$ sont formés à partir des orbitales $3p_x$ et $3p_y$:

$$3p_{m=\pm1} = 3p_x \pm i\,3p_y \tag{13.3}$$

Les fonctions d'onde initiales sont ensuite propagées dans le temps en utilisant la méthode de Fourier "*split-step*" [Feit et al., 1982] avec un pas de 6.1×10^{-5} u.a. Pour éviter les artefacts lorsque le paquet d'onde atteint les limites du domaine numérique, la méthode d'absorption dépendante de la longueur d'onde est appliquée à chaque pas de temps [Strelkov et al., 2012]. La profondeur de la couche absorbante est de 8 u.a. dans les deux dimensions et de chaque côté de la grille.

Le champ laser est la somme de deux ondes polarisées elliptiquement de longueurs d'onde centrales $\lambda_1 = 800$ nm et $\lambda_2 = 400$ nm :

$$\vec{E}(t) = f(t)\begin{pmatrix} E_1\cos(\omega t+\phi) + E_2\cos(2\omega t) \\ E_1\epsilon_1\sin(\omega t+\phi) + E_2\epsilon_2\sin(2\omega t)\end{pmatrix} \tag{13.4}$$

avec $E_i = \frac{E_0}{\sqrt{1+\epsilon_i^2}}$ où ϵ_i est l'ellipticité pour $i = 1,2$. $f(t)$ est l'enveloppe de l'impulsion ; les influences de sa forme et de la phase porteuse-enveloppe sont étudiées dans la suite de ce chapitre. ϕ est la phase relative entre les champs à ω et 2ω. Son effet est de faire tourner le "trèfle" dans le plan de polarisation. Sauf mentionné explicitement, les simulations sont effectuées avec $\phi = 0$.

Les spectres harmoniques sont obtenus en effectuant la transformée de Fourier des composantes de l'accélération calculées, intégrées sur tout l'espace pour chaque pas de temps.

$$a_{x,y}(t) = \langle\psi(x,y,t)|\,\frac{\partial p}{\partial t}\,|\psi(x,y,t)\rangle \tag{13.5}$$

Les paramètres de Stokes sont calculés pour une largeur spectrale donnée (typiquement $\pm 0.25\hbar\omega$ autour de l'ordre harmonique q) à partir de la transformée de Fourier inverse de l'accélération dans le domaine des fréquences, selon la méthode décrite par [Antoine et al., 1997] :

$$S_0^{(q)} = I^{(q)}(0,0) + I^{(q)}(\pi/2,0) \tag{13.6}$$

$$S_1^{(q)} = I^{(q)}(0,0) - I^{(q)}(\pi/2,0) \tag{13.7}$$

$$S_2^{(q)} = I^{(q)}(\pi/4,0) - I^{(q)}(3\pi/4,0) \tag{13.8}$$

$$S_3^{(q)} = I^{(q)}(\pi/4,\pi/2) - I^{(q)}(3\pi/4,\pi/2) \tag{13.9}$$

où la fonction I est définie par

$$I^{(q)}(\theta,\eta) = \int |a_x^{(q)}(t)\cos(\theta) + a_y^{(q)}(t)\sin(\theta)\mathrm{e}^{i\eta}|^2\mathrm{d}t \tag{13.10}$$

L'analyse est restreinte aux harmoniques d'énergie supérieure au potentiel d'ionisation du milieu considéré, les harmoniques sous le seuil possédant des propriétés particulières [Medišauskas et al., 2015]. Dans un calcul à trois dimensions, la seule différence attendue est la diffusion du paquet d'onde électronique du continuum dans la dimension perpendiculaire au plan de polarisation du champ, identique pour les orbitales p_{-1} et p_{+1}. Les résultats devraient donc être identiques dans un calcul à trois dimensions [Medišauskas et al., 2015].

13.2 Champs de génération ultra-brefs

Le trèfle à trois feuilles présenté en figure 12.8 correspond à la courbe décrite par le champ électrique total lorsque : i) les ellipticités des champs à ω et 2ω sont égales à ± 1, ii) leurs amplitudes sont égales ($E_1 = E_2 = E_0/\sqrt{2}$, iii) leur enveloppe est constante ($f(t) = 1$) (figure 13.1(a)). En réalité, et *a fortiori* si l'on utilise des impulsions de quelques cycles pour générer une impulsion attoseconde unique, les impulsions utilisées expérimentalement possèdent une enveloppe variant de zéro à leur intensité maximale en quelques femtosecondes. Ainsi, l'intensité des champs à ω et 2ω varie très rapidement à l'échelle du cycle optique, comme le montre la figure 13.1(b). Par conséquent, la symétrie d'ordre trois du champ électrique total est rompue : dans les fronts montant et descendant, les "feuilles" du trèfle ne sont pas de même taille et ne sont pas orientées à 120° les unes des autres (figure 13.1(d)). On s'attend à ce que ceci modifie les trajectoires électroniques et donc la probabilité, l'instant et l'angle de recollision qui gouvernent respectivement l'intensité, la phase et la polarisation des harmoniques émises.

Nous avons étudié l'influence de l'enveloppe ultra-brève des champs de génération en utilisant une enveloppe $f(t) = \sin^2(\pi t/10T)$ (figure 13.1(b)), de largeur à mi-hauteur $5\,T$ (11.6 fs) et de durée totale $10\,T$ (23.2 fs), où T est la période du champ à ω : $T = 2\pi/\omega$. L'enveloppe est de forme $\sin^2$, plus commode pour le calcul numérique que la forme gaussienne. Le champ à ω possède une polarisation circulaire droite (PCD, $\epsilon_{\mathrm{IR}} = +1$) et le champ à 2ω une polarisation circulaire gauche (PCG, $\epsilon_{\mathrm{UV}} = -1$). L'intensité des deux champs est identique $I_\omega = I_{2\omega} = 2 \times 10^{14}$ W/cm^2. Le milieu de génération est un atome d'hélium. L'hélium possède un potentiel d'ionisation élevé et uniquement des électrons s dans son état fondamental. On s'affranchit donc d'éventuels effets d'ionisation (l'intensité est bien inférieure à l'intensité de saturation de l'hélium calculée au chapitre 1) ou de symétrie des orbitales mises en jeu.

Les composantes selon x et y du dipôle temporel, $a_x(t)$ et $a_y(t)$, sont calculées comme présenté au paragraphe 13.1. Leur transformée de Fourier donne le spectre présenté figure 13.2(b). Le calcul des paramètres de Stokes de chaque harmonique, pour la bande spectrale décrite dans la légende de la figure 13.2, permet de déterminer l'ellipticité et le degré de polarisation de chaque pic harmonique (figure 13.2(d)). On observe l'alternance de l'ellipticité avec l'ordre harmonique, ainsi que le signe

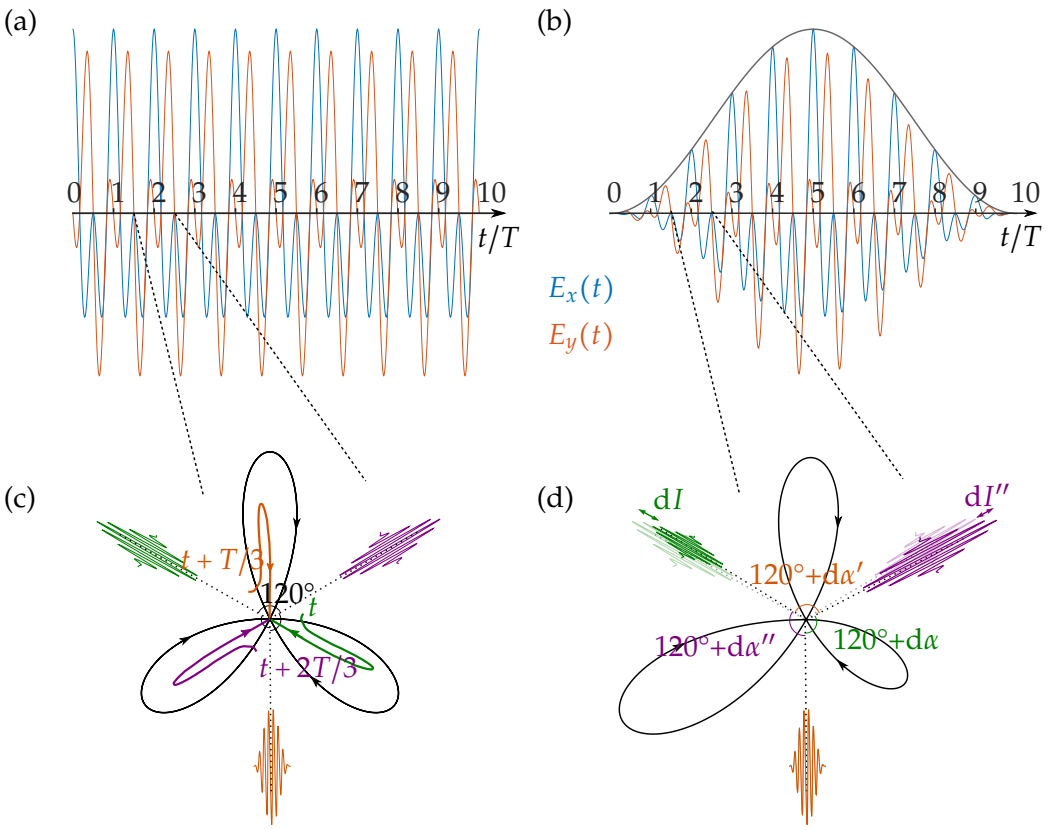

FIGURE 13.1: Illustration de la rupture de symétrie du champ dans le front montant d'une impulsion ultra-brève. (a-b) Composantes du champ $\vec{E}(t)$ selon x (E_x, bleu) et y (E_y, rouge) pour une enveloppe $f(t)$ constante (a) et $f(t) = \sin^2(\pi t/10T)$ (b). (c-d) Courbes décrites par le champ dans le plan (Oxy). Pour une enveloppe constante (c), le champ décrit un trèfle à trois feuilles régulier. Les trajectoires électroniques calculées par [Milošević et al., 2000] et présentées figure 12.8 sont tracées en vert, orange et violet de manière illustrative. Elles se reproduisent de manière identique tous les $T/3$ et conduisent à l'émission d'impulsions attosecondes de même intensité polarisées linéairement, dont la direction de polarisation est donnée par l'angle de recollision de l'électron et tourne de 120° tous les $T/3$. Avec l'enveloppe d'une impulsion ultra-brève (d), le champ décrit un trèfle dont les feuilles sont de tailles différentes qui varie rapidement d'un tiers de période à l'autre. Les trajectoires électroniques (non représentées) sont modifiées. L'instant, la direction et la probabilité de recollision, qui déterminent respectivement la phase, la polarisation et l'intensité de l'émission attoseconde varient alors également d'un tiers de période à l'autre.

de l'ellipticité correspondant à l'hélicité des champs de génération attendus d'après les lois de conservation (paragraphe 12.4). Cependant, l'ellipticité calculée est nettement inférieure à 1 ($|\epsilon_q| \approx 0.7$ pour tous les ordres considérés) et on observe une dépolarisation significative avec $P \approx 0.9$ dans le plateau et $P \approx 0.8$ dans la coupure.

Une analyse des dipôles par transformée de Gabor permet d'obtenir le spectre harmonique instantané et d'étudier les propriétés de polarisation des harmoniques au cours de l'impulsion :

$$Ga_{x,y}(E,\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t-\tau)a_{x,y}(t)\mathrm{e}^{iEt/\hbar}\mathrm{d}t \tag{13.11}$$

où g est une gaussienne de largeur à mi-hauteur T

$$\text{Spectre}\,(E,\tau) = |Ga_x(E,\tau)|^2 + |Ga_y(E,\tau)|^2 \tag{13.12}$$

La représentation temps-énergie de l'intensité harmonique calculée de cette façon se trouve figure 13.2(a). On remarque l'émission des harmoniques $3m \pm 1$ uniquement. Les harmoniques les plus élevées ne sont émises qu'au maximum du champ. Leur dérive de fréquence harmonique étant plus élevée que pour les harmoniques basses [Salières et al., 1995][Gaarde et Schafer, 2002], les harmoniques supérieures à H_{34} sont décalées vers le bleu dans le front montant et vers le rouge dans le front descendant de l'impulsion. Cet élargissement spectral est responsable du recouvrement significatif des pics harmoniques au niveau de la coupure dans le spectre de la figure 13.2(b). Ainsi lorsque l'on calcule l'état de polarisation d'une harmonique donnée en calculant les paramètres de Stokes sur une certaine largeur spectrale, les propriétés opposées de deux harmoniques voisines se mélangent. Les fortes variations spectrales de l'ellipticité sont responsables du plus faible degré de polarisation des harmoniques de la coupure.

Pour expliquer la non-circularité et la dépolarisation des harmoniques du plateau, on étudie les variations temporo-spectrales de l'ellipticité des harmoniques en appliquant les équations 13.6 à 13.9 à la fonction $Ga_{x,y}$. Le résultat est présenté sur la figure 13.2(c). On observe l'alternance de l'hélicité attendue, cependant, l'ellipticité d'une harmonique donnée n'est pas constante tout au long de l'impulsion. Pour les harmoniques du plateau (H_{19} à H_{32}), l'ellipticité dans les fronts montant et descendant est quasiment opposée à l'ellipticité au maximum de l'enveloppe de l'impulsion. Ainsi l'émission correspondant à toute l'impulsion n'est pas parfaitement circulaire et présente de la dépolarisation.

Avec des impulsions d'enveloppe rapidement variable, nous avons montré que les harmoniques émises dans le schéma à deux couleurs ne sont pas parfaitement circulaires bien que les champs de génération soient eux parfaitement circulaires. Cette cause de non-circularité et de dépolarisation est *a priori* inévitable lorsque des impulsions ultra-brèves sont utilisées pour la GHOE, à moins d'utiliser des impulsions femtoseconde "carrées" mises en forme temporellement pour limiter les effets des fronts montant et descendant.

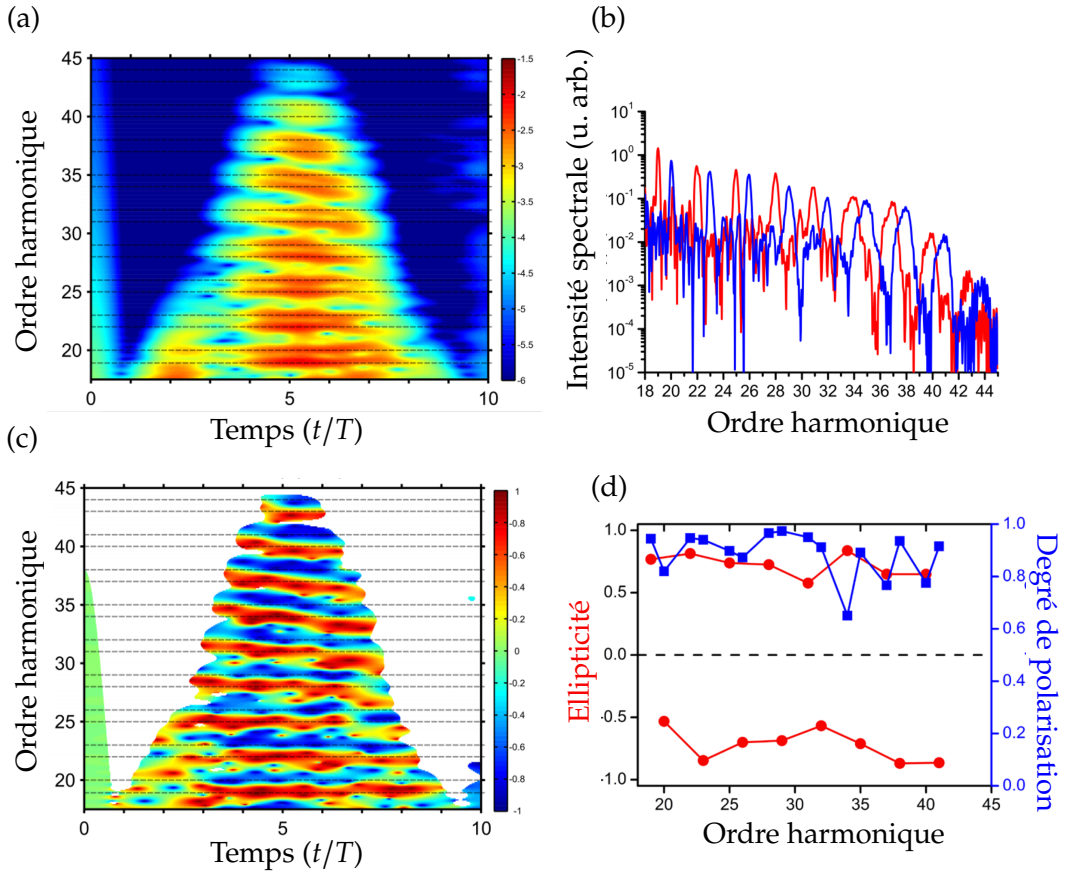

FIGURE 13.2: Résultats des simulations avec des impulsions d'enveloppe $f(t) = \sin^2(\pi t/10T)$ d'intensité $I_\omega = I_{2\omega} = 2 \times 10^{14}$ W/cm^2 dans l'hélium. (a) Représentation temps-énergie de l'intensité harmonique, en échelle logarithmique, obtenue après transformation de Gabor du dipôle avec une fenêtre gaussienne de largeur à mi-hauteur T. (b) Spectre harmonique correspondant, en échelle logarithmique, avec les composantes possédant l'hélicité du champ à ω en rouge et l'hélicité du champ à 2ω en bleu. Ces composantes sont obtenues par projection sur la base des polarisations circulaires droite et gauche. (c) Représentation temps-énergie de l'ellipticité harmonique. (d) Ellipticité (cercles rouges, échelle de gauche) et degré de polarisation (carrés bleus, échelle de droite) calculés sur la largeur spectrale des harmoniques (±0.25 ordre jusqu'à H_{32} et ±0.5 ordre au-delà).

13.3 Ionisation du milieu de génération

Une autre asymétrie temporelle peut provenir de l'ionisation du milieu, qui réduit le nombre d'émetteurs et conduit à une décroissance de l'émission au cours du temps. Pour étudier cet effet sans être perturbé par les effets d'impulsions brèves discutés précédemment, nous utilisons désormais une impulsion d'enveloppe $f(t)$ trapézoïdale de durée totale $10\,T$ avec deux cycles de montée, six cycles de plateau et deux cycles de descente (voir la zone grisée de la figure 13.3). Par ailleurs, le milieu de génération est un atome d'argon : les effets d'ionisation sont donc observables à des intensités beaucoup plus faible que dans le cas précédent utilisant l'hélium. On considère toujours un champ à ω PCD ($\epsilon_{\mathrm{IR}} = +1$) et un champ à 2ω PCG ($\epsilon_{\mathrm{UV}} = -1$) de même intensité.

D'après la définition du champ électrique total 13.4, l'amplitude maximale du champ (au maximum du "trèfle", par exemple en $t = 0$) est égale à $E_0/\sqrt{2} + E_0/\sqrt{2} = \sqrt{2}E_0$, soit une énergie $\sim 2E_0^2$. Pour obtenir la même énergie totale avec un champ d'une seule couleur polarisé linéairement, il faut une intensité double de I_ω et $I_{2\omega}$, soit une amplitude $\sqrt{2}E_0$. Il faut donc la même amplitude mais celle-ci n'est maximale que deux fois par cycle. Dans le schéma à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé, le milieu de génération est donc sujet à la même intensité maximale que dans le cas d'un unique champ polarisé linéairement de même énergie totale, mais trois fois par cycle au lieu de deux [Milošević et al., 2000]. Par conséquent, il est ionisé plus rapidement que dans la GHOE à une seule couleur en polarisation linéaire. La figure 13.3 montre $a_x(t)$ la composante de l'accélération selon x calculée par la méthode décrite au paragraphe 13.1 pour des intensités $I_\omega = I_{2\omega} = 8 \times 10^{13}$ W/cm^2 et $I_\omega = I_{2\omega} = 1.2 \times 10^{14}$ W/cm^2. $a_x(t)$ augmente pendant les deux premiers cycles du front montant de l'impulsion puis décroit exponentiellement lorsque l'enveloppe du champ est constante ($t > 2T$) avec un temps caractéristique de $2.5\,T$ à 8×10^{13} W/cm^2 et $1.3\,T$ à 1.2×10^{14} W/cm^2. Ces décroissances exponentielles de l'accélération reflètent la déplétion du milieu générateur par l'ionisation qui est d'autant plus rapide que l'intensité est élevée. En comparaison, les enveloppes de l'accélération calculées de la même façon pour un champ à une couleur polarisé linéairement de même énergie totale sont représentées en pointillés. Les temps caractéristiques correspondants sont plus grands : $6.7\,T$ à 1.6×10^{14} W/cm^2 et $4\,T$ à 2.4×10^{14} W/cm^2. Le même comportement est observé pour $a_y(t)$.

Les simulations ci-dessus représentaient l'accélération totale pour l'atome d'argon. [Medišauskas et al., 2015] ont fait remarquer qu'une différence de comportement lors de l'ionisaton pouvait exister entre les électrons $p_{m=+1}$ et $p_{m=-1}$, tournant dans le même sens ou en sens opposé à l'harmonique émise, pour expliquer les différences de comportement observées pour deux familles d'hélicité opposée. Remarquons que la haute intensité utilisée dans nos calculs est susceptible de modifier l'énergie des orbitales p dégénérées et de les mélanger [Barth et Lein, 2014]. Nous ne séparons donc pas les contributions des orbitales p_{+1} et p_{-1} et ne discutons pas les effets observés en termes d'électrons tournant dans le même sens que le champ ou en

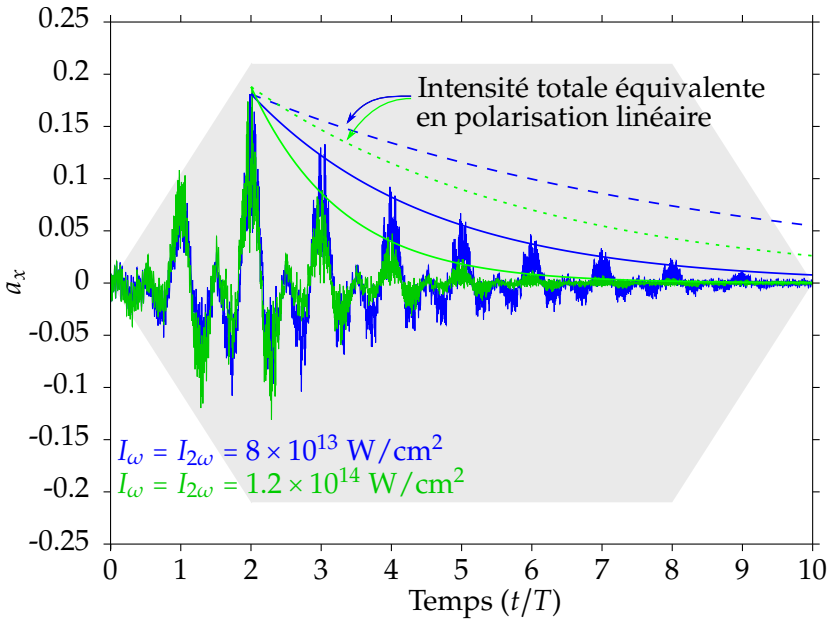

FIGURE 13.3: Accélération selon x a_x calculée dans l'argon pour des impulsions à ω et 2ω polarisées circulairement en sens opposé d'enveloppe trapézoïdale (fond gris) et d'intensité $I_\omega = I_{2\omega} = 8 \times 10^{13}$ W/cm^2 (bleu) et $I_\omega = I_{2\omega} = 1.2 \times 10^{14}$ W/cm^2 (vert). Pour une meilleure visibilité, les enveloppes exponentielles des dipôles sont représentées en traits pleins bleu et vert. Pour comparaison, les enveloppes des dipôles calculées pour un unique champ à ω polarisé linéairement d'énergie totale équivalente ($I_\omega = 1.6 \times 10^{14}$ W/cm^2 pointillés bleus et $I_\omega = 2.4 \times 10^{14}$ W/cm^2 pointillés verts) sont également représentées.

sens opposé.

Le spectre harmonique correspondant à la transformée de Fourier du dipôle total pour une intensité de $I_\omega = I_{2\omega} = 1.2 \times 10^{14}$ W/cm^2 est représenté figure 13.6(a). On remarque l'élargissement spectral des harmoniques dû à la réduction temporelle de l'émission par l'ionisation. L'ellipticité et le degré de polarisation des harmoniques sont calculés et correspondent aux cercles jaunes figure 13.7. On constate un comportement différent pour les harmoniques $3m+1$ et $3m-1$. L'ellipticité est de l'ordre de $\epsilon_{3m+1} \approx 0.8$ pour les harmoniques $3m+1$ et est significativement réduite en valeur absolue pour les harmoniques $3m-1$: $\epsilon_{3m-1} \approx -0.5$. Par ailleurs, le degré de polarisation des harmoniques $3m+1$ est proche de $P = 1$, mais il est plus faible pour les harmoniques $3m-1$ avec $P \approx 0.9$ (et jusqu'à $P = 0.7$ pour H_{17}).

De la même manière qu'au paragraphe 13.2, nous tentons de rationaliser ces observations en représentant le spectre et l'ellipticité des harmoniques au cours du temps. La figure 13.4(a) montre la représentation temps-énergie de l'intensité harmonique. Deux domaines peuvent être distingués : le premier, pour $t < 2\,T$, correspond au front montant de l'impulsion dont les effets (impulsion brève) ont été discutés au paragraphe 13.2. Le second pour $t > 2\,T$ correspond à la décroissance exponentielle de l'efficacité de génération due à l'ionisation. Dans le premier domaine, l'ellipticité harmonique (figure 13.4(c)) varie rapidement au cours du temps

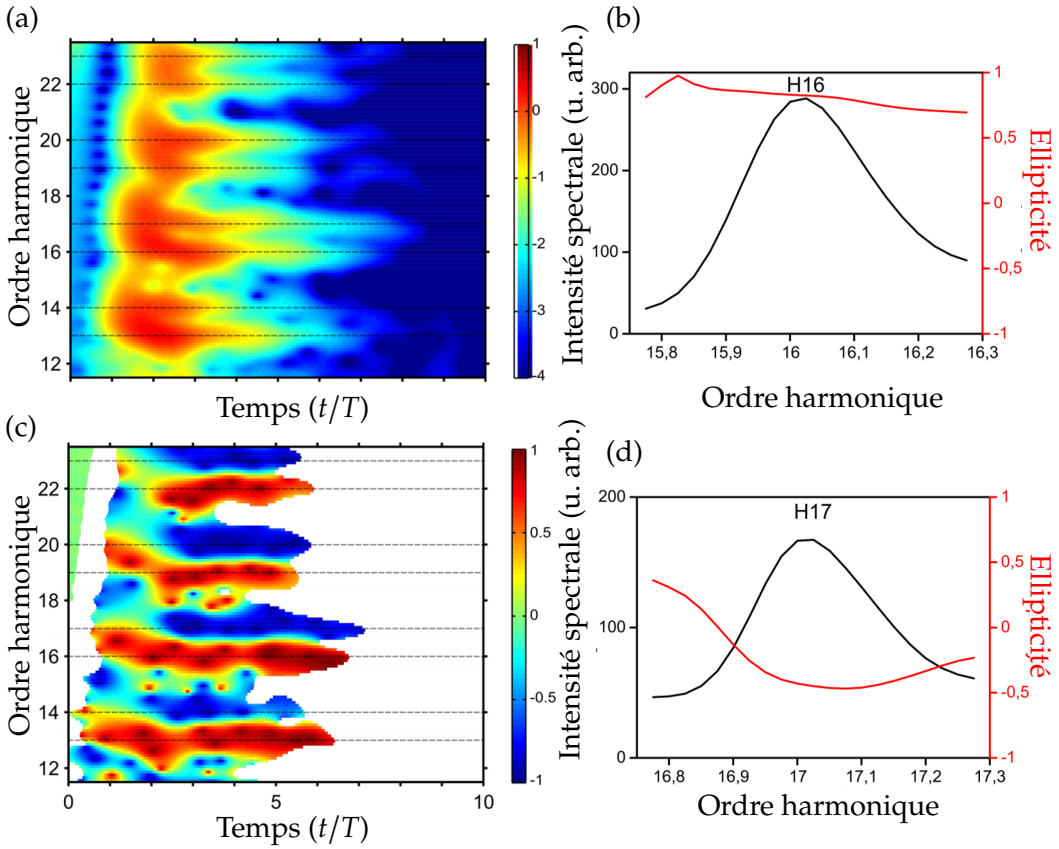

FIGURE 13.4: Résultats des simulations avec des impulsions d'enveloppe trapézoïdale d'intensité $I_\omega = I_{2\omega} = 1.2 \times 10^{14}$ W/cm^2 dans l'argon. (a) Représentation temps-énergie de l'intensité harmonique, en échelle logarithmique, obtenue après transformation de Gabor du dipôle avec une fenêtre gaussienne de largeur à mi-hauteur T. (b) Spectre (noir, échelle de gauche) et ellipticité résolue spectralement (rouge, échelle de droite) de l'harmonique 16. (c) Représentation temps-énergie de l'ellipticité harmonique. (d) Spectre (noir, échelle de gauche) et ellipticité résolue spectralement (rouge, échelle de droite) de l'harmonique 17.

et les harmoniques sont décalées vers le bleu. Ainsi, l'harmonique $3m+1$ est décalée vers les énergies supérieures, suffisamment pour atteindre l'énergie de l'harmonique $3m+2 = 3m'-1$ voisine. Lorsque l'on calcule la polarisation correspondant à l'émission harmonique pendant la totalité de l'impulsion, l'ellipticité des harmoniques $3m-1$ est réduite (en valeur absolue) à cause de la contribution de l'harmonique voisine, d'hélicité opposée, dans le front montant. Par ailleurs, les variations temporelles et spectrales de l'ellipticité sont reliées(figure 13.4(b) et (d)) ; elles sont responsables de la forte dépolarisation observée pour les harmoniques $3m-1$. L'harmonique $3m$ susceptible d'être décalée à l'énergie de l'harmonique $3m+1$ n'est pas émise et ne modifie donc pas la polarisation de l'harmonique $3m-1$, qui possède alors une ellipticité plus grande (en valeur absolue) et un plus haut degré de polarisation.

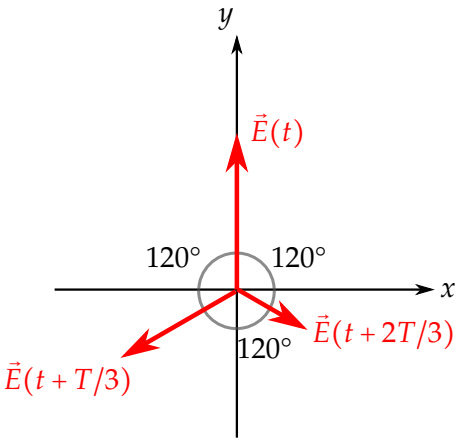

FIGURE 13.5: Champ électrique d'amplitude décroissant exponentiellement.

Par ailleurs, dans le second domaine ($t > 2\,T$), la figure 13.4(c) montre une ellipticité constante au cours du temps, mais différente de ± 1, avec $|\epsilon_q| \approx 0.85$. Nous proposons ici un modèle simple basé sur la décroissance exponentielle de l'émission pour expliquer cette observation. Le champ électrique total sur une période est la somme de trois champs polarisés linéairement, émis tous les $T/3$ avec un angle de polarisation augmentant de 120° chaque tiers de période. On considère que l'amplitude du champ est proportionnelle au nombre d'émetteurs dans le milieu, qui décroit exponentiellement en $\mathrm{e}^{-t/\tau}$ avec les temps caractéristiques τ données par la figure 13.3. Selon les axes x et y définis sur la figure 13.5, on a pour l'harmonique q :

$$\mathcal{A}_x^{(q)}(t) = \frac{\sqrt{3}}{2}\left[E(t+2T/3)\delta(t+2T/3) - E(t+T/3)\delta(t+T/3)\right]\mathrm{e}^{iq\omega t} \tag{13.13}$$

et

$$\mathcal{A}_y^{(q)}(t) = \left[E(t)\delta(t) - \frac{1}{2}E(t+T/3)\delta(t+T/3) - \frac{1}{2}E(t+2T/3)\delta(t+2T/3)\right]\mathrm{e}^{iq\omega t} \tag{13.14}$$

où δ est la distribution de Dirac. Avec ce modèle, l'ellipticité est identique pour tous les ordres harmoniques et est égale à $|\epsilon_{\mathrm{mod}}| = 0.86$ pour $\tau = 2.5\,T$ et $|\epsilon_{\mathrm{mod}}| = 0.74$ pour $\tau = 1.3\,T$. Cette valeur est à comparer à $|\epsilon_q| \approx 0.85$ déterminé pour $t > 2\,T$ par le calcul de l'ESDT dans la figure 13.4(c). L'accord est assez bon étant donnée la simplicité du

modèle utilisé. Notons que dans ce modèle de décroissance exponentielle le rapport des intensités du champ tous les $T/3$ est constant, donc l'ellipticité ne varie pas au cours du temps et le champ est parfaitement polarisé ($P_{\text{mod}} = 1$).

Ces résultats montrent que l'ionisation du milieu, facilitée par le champ total à deux couleurs, peut réduire l'ellipticité des harmoniques, conduire à de la dépolarisation et à des propriétés différentes pour les harmoniques $3m+1$ et $3m-1$. Afin d'éviter ces effets dans les expériences, nous suggérons l'utilisation de longueur d'onde plus grandes (dans le moyen IR, [Fan et al., 2015]) et de gaz rares légers qui permettent d'étendre le spectre harmonique tout en gardant des taux d'ionisation faibles.

13.4 Défaut de circularité du fondamental

Nous étudions maintenant l'influence de la non-circularité du champ à ω sur la polarisation des harmoniques. Cet effet a déjà été étudié par [Milošević et al., 2000] dans l'approximation du champ fort et [Fleischer et al., 2014] en résolvant l'ESDT, sans considérer le degré de polarisation des harmoniques. Les impulsions sont trapézoïdales d'intensité $I_\omega = I_{2\omega} = 1.2 \times 10^{14}$ W/cm^2, le milieu de génération est l'argon. Le champ à 2ω est parfaitement circulaire gauche ($\epsilon_{\text{UV}} = -1$) et l'on fait varier l'ellipticité du champ à ω. La non-circularité du champ IR déforme le trèfle que décrit le champ électrique et brise la symétrie d'ordre trois du champ [Fleischer et al., 2014].

La figure 13.6 montre les spectres harmoniques calculés pour $\epsilon_{\text{IR}} = +1$ (a) ; +0.9 (b) et +0.84 (c). L'élargissement spectral des harmoniques est dû à l'ionisation, discutée au paragraphe 13.3. Lorsque le champ à ω s'éloigne de la parfaite circularité (*i.e.* $|\epsilon_{\text{IR}}|$ décroit), on observe l'émission des harmoniques $3m$ qui n'est alors plus interdite par symétrie. L'ellipticité et le degré de polarisation des harmoniques, calculés sur une largeur spectrale de ± 0.25 ordre autour du pic, sont représentés figure 13.7. Conformément aux calculs de [Milošević et al., 2000] et [Fleischer et al., 2014], l'ellipticité des harmoniques décroit (en valeur absolue) lorsque $|\epsilon_{\text{IR}}|$ décroit. Fleischer *et al.* ont d'ailleurs proposé d'utiliser l'ellipticité du champ IR pour contrôler la polarisation des harmoniques de PCD à linéaire puis PCG. Cependant, dans nos conditions de simulation, la diminution de l'ellipticité harmonique est corrélée à une diminution de leur degré de polarisation ($P \approx 0.9$, figure 13.7(b)). Remarquons également que lorsque le champ IR n'est pas parfaitement circulaire, le degré de polarisation est similaire pour les harmoniques $3m+1$ et $3m-1$. En effet, dans ce cas les harmoniques $3m$ sont émises et peuvent perturber la polarisation des harmoniques $3m+1$ en étant décalées vers le bleu dans le front montant de l'impulsion. Les cas des harmoniques $3m+1$ et $3m-1$ sont alors plus semblables que dans le cas parfaitement circulaire (paragraphe 13.3).

Enfin, la non-circularité de l'un des champs de génération peut avoir d'autres conséquences si la phase relative ϕ entre les deux champs n'est pas contrôlée (équation

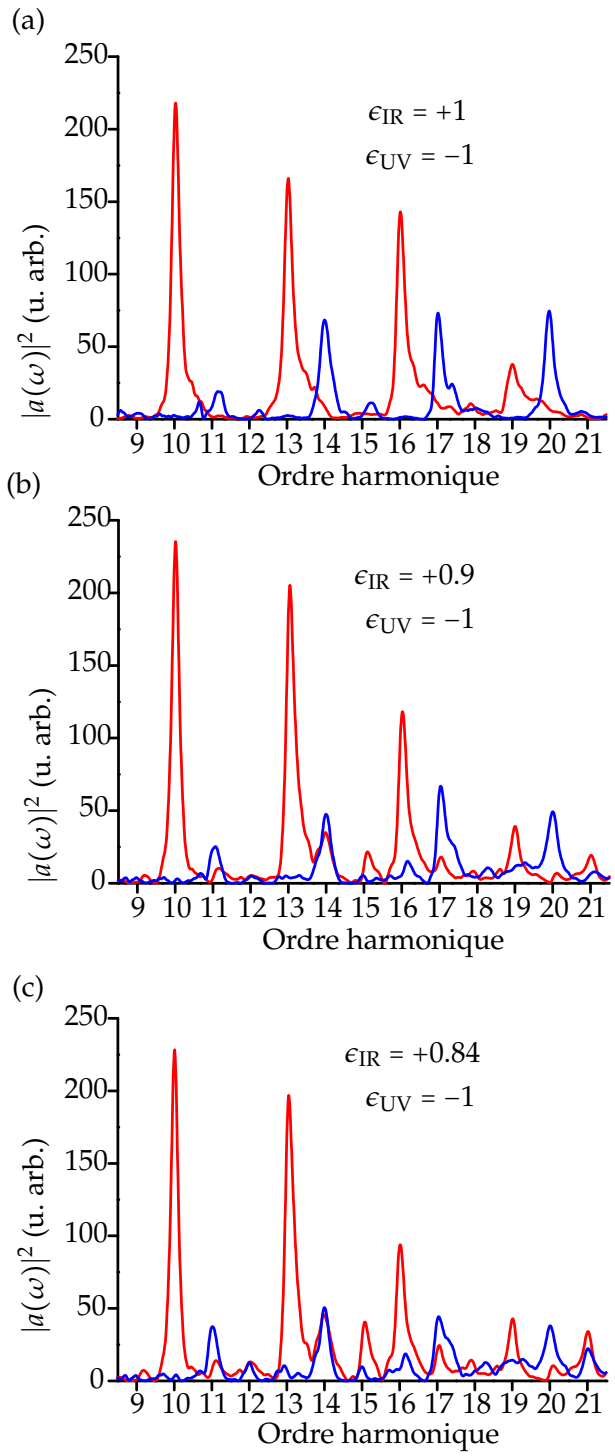

FIGURE 13.6: Spectres harmoniques calculés dans l'argon à une intensité de $I_\omega = I_{2\omega} = 1.2 \times 10^{14}$ W/cm^2 pour $\epsilon_{IR} = +1$ (a) ; +0.9 (b) et +0.84 (c), le champ à 2ω restant parfaitement circulaire d'hélicité opposée ($\epsilon_{UV} = -1$). Les composantes possédant l'hélicité du champ à ω sont en rouge et celles d'hélicité du champ à 2ω en bleu.

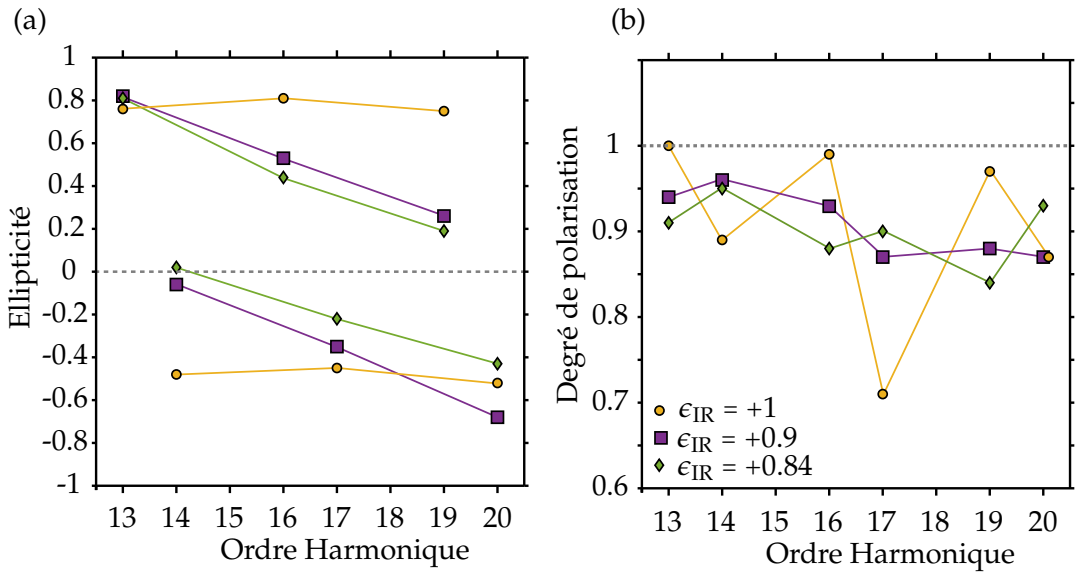

FIGURE 13.7: Ellipticité (a) et degré de polarisation (b) calculés sur la largeur spectrale des harmoniques (±0.25 ordre autour du pic) pour les différentes ellipticités IR étudiées, le champ à 2ω restant parfaitement circulaire d'hélicité opposée ($\epsilon_{UV} = -1$).

13.4). En effet, dans le cas parfaitement circulaire, une variation de la phase relative fait simplement tourner le trèfle dans le plan transverse, ce qui n'a aucune influence sur la polarisation des harmoniques (autre que la faire tourner de la même quantité). Mais lorsque la symétrie d'ordre trois est rompue par une petite non-circularité du champ IR, en présence d'ionisation rapide ou d'impulsions brèves, une variation de ϕ modifie le champ électrique effectif total au cours du temps et par conséquent la polarisation des harmoniques. Pour prendre en compte cet effet supplémentaire, nous avons effectué le calcul dans le cas $\epsilon_{IR} = +0.9$; $\epsilon_{UV} = -1$ à une intensité de $I_\omega = I_{2\omega} = 1.2 \times 10^{14}$ W/cm^2 dans l'argon pour 12 phases relatives ϕ différentes. L'ellipticité et le degré de polarisation des harmoniques 16 et 17 en fonction de ϕ sont représentés figure 13.8. Le calcul des paramètres de Stokes pour une distribution aléatoire de la phase relative ϕ conduit à une dépolarisation plus élevée avec $< P_{16} >= 0.93$ et $< P_{17} >= 0.61$.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence plusieurs mécanismes de rupture de symétrie dynamique lors de l'interaction d'un champ électrique à deux couleurs avec un atome (dans le cas de l'ionisation, la rupture est "dans l'atome"). Dans les conditions étudiées, les harmoniques $3m \pm 1$ générées ne sont ni parfaitement circulaires ni complètement polarisées, bien que les champs de génération aient une ellipticité $|\epsilon_{IR,\,UV}| = 1$. Jusqu'à présent, les mécanismes de rupture de symétrie étudiés s'étaient limités à l'ellipticité de l'un des champs de génération [Milošević et al., 2000] [Fan et al., 2015] et à l'anisotropie du milieu de génération (molécules alignées

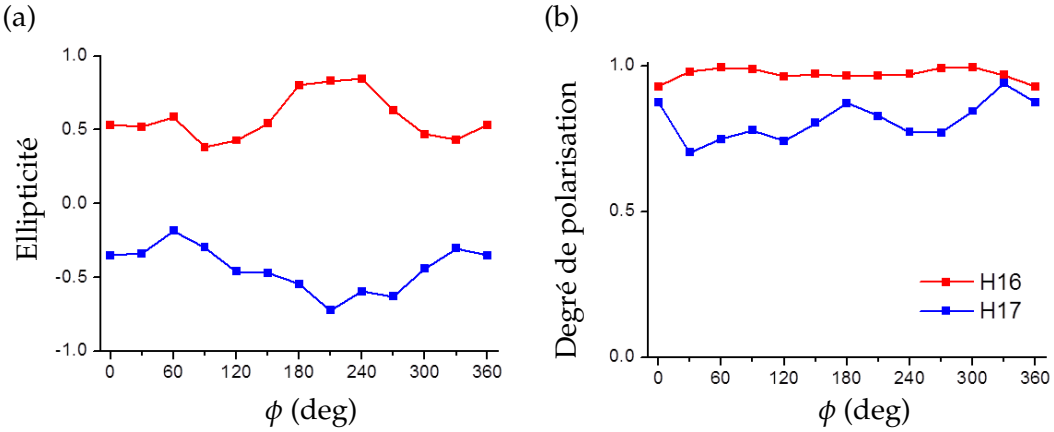

FIGURE 13.8: Évolution de l'ellipticité (a) et du degré de polarisation (b) calculés sur une largeur de ± 0.25 ordre autour du pic de H_{16} (rouge) et H_{17} (bleu) lorsque ϕ la phase relative entre les champs à ω et 2ω varie de 0 à 360°, dans un cas non parfaitement circulaire ($\epsilon_{IR} = +0.9$; $\epsilon_{UV} = -1$).

ou SF_6, [Baykusheva et al., 2016]). Très récemment, [Jiménez-Galán et al., 2017] ont étudié la rupture de symétrie dynamique causée par un délai entre les deux impulsions (à l'échelle de l'impulsion et non infra-cycle comme sur la figure 13.8). Nous avons montré ici que des caractéristiques expérimentales intrinsèques telles que l'enveloppe rapidement variable des impulsions, la phase relative à l'échelle du cycle optique non contrôlée entre les deux couleurs, et l'ionisation du milieu peuvent réduire significativement la circularité des harmoniques produites et causer de la dépolarisation. Ces observations nous permettent de proposer des solutions expérimentales pour limiter ces effets : d'une part l'utilisation d'impulsions ultra-brèves mises en forme, et d'autre part la génération dans des gaz à potentiel d'ionisation élevé (hélium, néon) avec des longueurs d'onde dans l'IR moyen. L'utilisation d'un dispositif expérimental de production des impulsions à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé compact, comme proposé par [Kfir et al., 2016], est conseillée pour garantir au maximum la stabilité de l'interféromètre à deux couleurs. L'interféromètre peut également être stabilisé activement [Chen et al., 2016]. Par ailleurs, les résultats de nos simulations soulignent la nécessité de caractériser complètement la polarisation des harmoniques générées en mesurant simultanément les trois paramètres de Stokes normalisés du rayonnement, afin d'extraire le degré de polarisation et l'ellipticité de la partie polarisée du rayonnement en vue d'utilisations ultérieures.

CHAPITRE 14

MESURE COMPLÈTE DE L'ÉTAT DE POLARISATION DE L'ÉMISSION HARMONIQUE GÉNÉRÉE PAR UN CHAMP À DEUX COULEURS POLARISÉES CIRCULAIREMENT EN SENS OPPOSÉ

L'état de polarisation complet des harmoniques générées par un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé a été caractérisé par la méthode de polarimétrie moléculaire développée par l'équipe de Danielle Dowek à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay. Dans ce chapitre, nous exposerons d'abord les principaux éléments de cette méthode. Nous présenterons ensuite les résultats des mesures effectuées à Saclay sur les harmoniques générées par un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé. Enfin, nous commenterons les ellipticités et degrés de polarisation mesurés à la lumière de l'étude numérique du chapitre 13.

14.1 Principe de la polarimétrie moléculaire

14.1.1 Expression de la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire

Nous décrivons ici brièvement la méthode de polarimétrie moléculaire. Pour une description plus détaillée, le lecteur pourra consulter [Veyrinas et al., 2013], [Veyrinas et al., 2016] et [Veyrinas, 2015].

La méthode de polarimétrie moléculaire repose sur la mesure de la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire (DAPRM, ou *Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution, MFPAD*), dont l'expression dépend des trois paramètres de Stokes normalisés du rayonnement ionisant s_1, s_2 et s_3 [Lebech et al., 2003][Dowek et Lucchese, 2012]. Lors de la photo-ionisation dissociative (PID) d'une molécule AB par un photon d'énergie $h\nu$,

$$\mathrm{AB} + h\nu(s_1, s_2, s_3) \longrightarrow \mathrm{AB}^+ + e^- \longrightarrow \mathrm{A}^+ + \mathrm{B} + e^- \tag{14.1}$$

la DAPRM est obtenue à partir de la mesure des corrélations vectorielles de la vitesse de l'ion fragment A^+ et de la vitesse de l'électron $(\vec{v}_{A^+}, \vec{v}_{e^-})$ pour chaque évènement de PID (dans l'approximation du recul axial) [Lafosse et al., 2000]. Cette distribution angulaire dépend de l'orientation de la molécule dans le référentiel du laboratoire (RL) ainsi que de l'émission des photoélectrons dans le référentiel moléculaire (RM). On peut montrer que pour un rayonnement de polarisation elliptique quelconque, la DAPRM est une fonction des quatre angles $(\chi, \gamma, \theta_e, \phi_e)$ définis dans

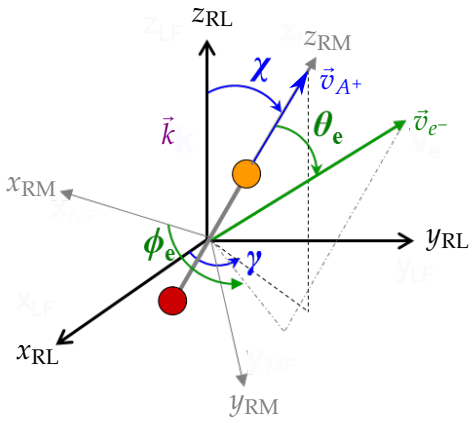

FIGURE 14.1: Angles polaire χ et azimutal γ d'émission de l'ion fragment dans le référentiel du laboratoire (RL), et angles polaire θ_e et azimutal ϕ_e d'émission de l'électron dans le référentiel moléculaire (RM). L'axe z_{RL} est dans la direction de propagation du rayonnement $\vec{k}$, de polarisation elliptique quelconque. L'axe z_{RM} est confondu avec l'axe de la molécule pour une molécule linéaire dans l'approximation du recul axial.

la figure 14.1 [Dowek et Lucchese, 2012][Veyrinas et al., 2013] :

$$\begin{aligned} I(\chi,\gamma,\theta_e,\phi_e) = F_{00}(\theta_e) + F_{20}(\theta_e)\left[-\frac{1}{2}P_2^0(\cos\chi) + \frac{1}{4}t_1(\gamma)P_2^2(\cos\chi)\right] \\ + F_{21}(\theta_e)\left[\left(-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}t_1(\gamma)\right)P_2^1(\cos\chi)\cos(\theta_e) - \frac{3}{2}t_2(\gamma)P_1^1(\cos\chi)\sin(\theta_e)\right] \\ + F_{22}(\theta_e)\left[\left(-\frac{1}{2}P_2^2(\cos\chi) + t_1(\gamma)(2+P_2^0(\cos\chi))\right)\cos(2\phi_e) + 3t_2(\gamma)P_1^0(\cos\chi)\sin(2\phi_e)\right] \\ - s_3F_{11}(\theta_e)P_1^1(\cos\chi)\sin(\phi_e) \end{aligned} \quad (14.2)$$

où les fonctions t s'expriment en fonction des paramètres de Stokes s_1 et s_2,

$$t_1(\gamma) = s_1\cos(2\gamma) - s_2\sin(2\gamma) \quad (14.3)$$

$$t_2(\gamma) = s_1\sin(2\gamma) + s_2\cos(2\gamma) \quad (14.4)$$

les P_L^N sont les polynômes associés de Legendre, et les F_{ij} sont des fonctions à une dimension dépendant des éléments de matrice dipolaire de la transition [Lucchese et al., 2002]. Ces fonctions sont intrinsèques à la réaction de PID étudiée et sont donc indépendantes de l'état de polarisation du rayonnement.

À partir de cette expression, il est possible de déterminer les paramètres de Stokes du rayonnement incident. Remarquons que cette équation s'apparente à l'expression 12.14 utilisée dans le domaine optique, la réaction de photo-ionisation dissociative faisant ici office d'élément déphaseur et d'analyseur.

14.1.2 Détermination de s_1 et s_2 à partir de la distribution angulaire des ions dans le référentiel du laboratoire

Tout d'abord, en intégrant l'expression 14.2 sur les angles d'émission de l'électron, on obtient $I(\chi,\gamma)$ la distribution angulaire des ions fragments dans le RL :

$$I(\chi,\gamma) = C\left(1+\beta_i\left[-\frac{1}{2}P_2^0(\cos\chi)+\frac{1}{4}t_1(\gamma)P_2^2(\cos\chi)\right]\right) \tag{14.5}$$

où β_i est le paramètre d'anisotropie de la distribution des ions fragments. Sa valeur est comprise entre -1 et 2 et dépend de la symétrie des états initial et final associés à la PID étudiée. $\beta_i = 2$ et $\beta_i = -1$ correspondent à des distributions anisotropes $I(\chi) \propto \cos^2\chi$ et $\propto \sin^2\chi$ respectivement, tandis que $\beta_i = 0$ correspond à une distribution isotrope. En intégrant soit sur l'angle γ, soit sur l'angle χ, on obtient :

$$I(\chi) = C\left(1-\frac{\beta_i}{2}P_2^0(\cos\chi)\right) \tag{14.6}$$

$$I(\gamma) = C\left(1+\frac{\beta_i}{2}\left[s_1\cos(2\gamma)-s_2\sin(2\gamma)\right]\right) \tag{14.7}$$

Ces deux expressions permettent d'obtenir d'une part le paramètre d'anisotropie β_i, et si ce dernier est non nul, les paramètres de Stokes s_1 et s_2.

14.1.3 Détermination de s_3 à partir du dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire

Le paramètre de Stokes s_3 apparaît dans le dernier terme de l'expression 14.2 à travers son produit par la fonction $F_{11}(\theta_e)$, qui caractérise le dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire. Ce dichroïsme trouve son origine dans la chiralité du système total "molécule + lumière" induite par l'existence de trois axes non coplanaires : la direction de propagation de la lumière $\vec{k}$, l'axe moléculaire $\vec{v}_{A^+}$ et la direction d'émission de l'électron $\vec{v}_{e^-}$. La fonction F_{11} est reliée dans le RM à l'asymétrie gauche-droite dans l'émission des photoélectrons dans le plan de polarisation (ϕ_e = 90 ou 270°) lorsque l'axe internucléaire est perpendiculaire à l'axe de propagation de la lumière (χ =90°) (cette géométrie maximise l'asymétrie [Veyrinas, 2015]). Ainsi, pour déterminer le paramètre s_3 d'un rayonnement inconnu, il est nécessaire de connaître la fonction $F_{11}(\theta_e)$ du processus de PID à l'énergie considérée. Celle-ci peut s'obtenir par la mesure en utilisant un rayonnement de polarisation connue. Par exemple, la figure 14.2 montre la fonction F_{11} caractéristique de la PID de NO *via* l'état $c^3\Pi$ de NO^+ à l'énergie de l'harmonique 17 du 800 nm mesurée sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL avec une polarisation purement circulaire [Nahon et al., 2012]. La comparaison du produit $s_3 \times F_{11}(\theta_e)$ mesuré avec la fonction F_{11} de référence permet de déterminer le paramètre de Stokes s_3. Un calcul utilisant la méthode *multi channel Schwinger interaction configuration* [Lebech et al., 2003] peut également y donner accès, mais n'est pas en parfait accord avec les mesures. En pratique, les mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron seront prises comme référence ici.

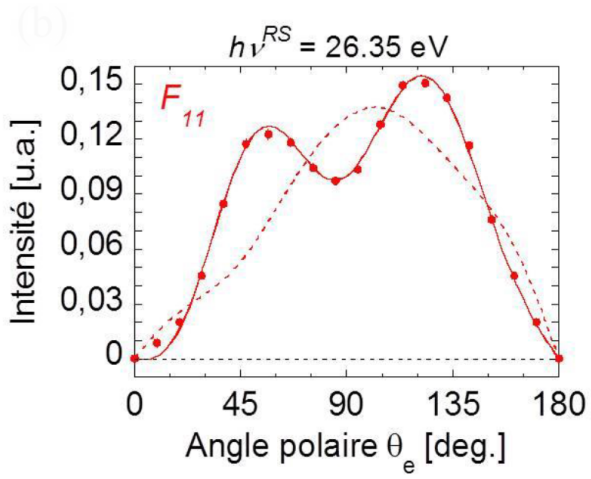

FIGURE 14.2: Fonction F_{11} caractéristique de la PID de NO *via* l'état $c^3\Pi$ de NO^+ mesurée avec un rayonnement synchrotron polarisé circulairement d'énergie 26.35 eV (points expérimentaux et ajustement en polynômes de Legendre en trait plein), et calculée par le Prof. R. R. Lucchese avec la méthode *multi channel Schwinger interaction configuration* (pointillés). Extrait de [Veyrinas, 2015].

14.2 Dispositif expérimental

La méthode de polarimétrie moléculaire a été utilisée à Saclay pour déterminer l'état de polarisation complet du rayonnement harmonique généré par un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé. Les expériences ont été effectuées en collaboration avec Kévin Veyrinas, Jean-Christophe Houver et Danielle Dowek de l'ISMO.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 14.3. Le laser PLFA [Weber et al., 2015] produit des impulsions polarisées horizontalement de 50 fs à 800 nm à une cadence de 1 kHz. Le faisceau est séparé en deux par une lame séparatrice 50/50. Une partie est utilisée pour générer la seconde harmonique à 400 nm dans un cristal de BBO de 200 μm. La polarisation circulaire de ce faisceau est contrôlée par une lame quart d'onde d'ordre zéro à 400 nm. La seconde partie du faisceau traverse une lame quart d'onde à 800 nm et est polarisée circulairement en sens opposé. Les deux faisceaux sont recombinés par un miroir dichroïque et focalisés par une lentille de focale f = 80 cm dans un jet effusif d'argon pour la GHOE (voir partie I).

Le rayonnement XUV peut être envoyé sur un spectromètre XUV composé d'un réseau, de deux galettes de micro-canaux et d'une caméra CCD à l'aide d'un miroir en or motorisé à une incidence de 45°. Dans les phases d'optimisation des conditions de génération et de calibration des intensités, les harmoniques sont générées en polarisation linéaire. La réflexion sur ce miroir étant beaucoup plus efficace en polarisation verticale qu'horizontale, une lame demie onde à 800 nm est placée dans le second bras de l'interféromètre pour tourner la polarisation du fondamental

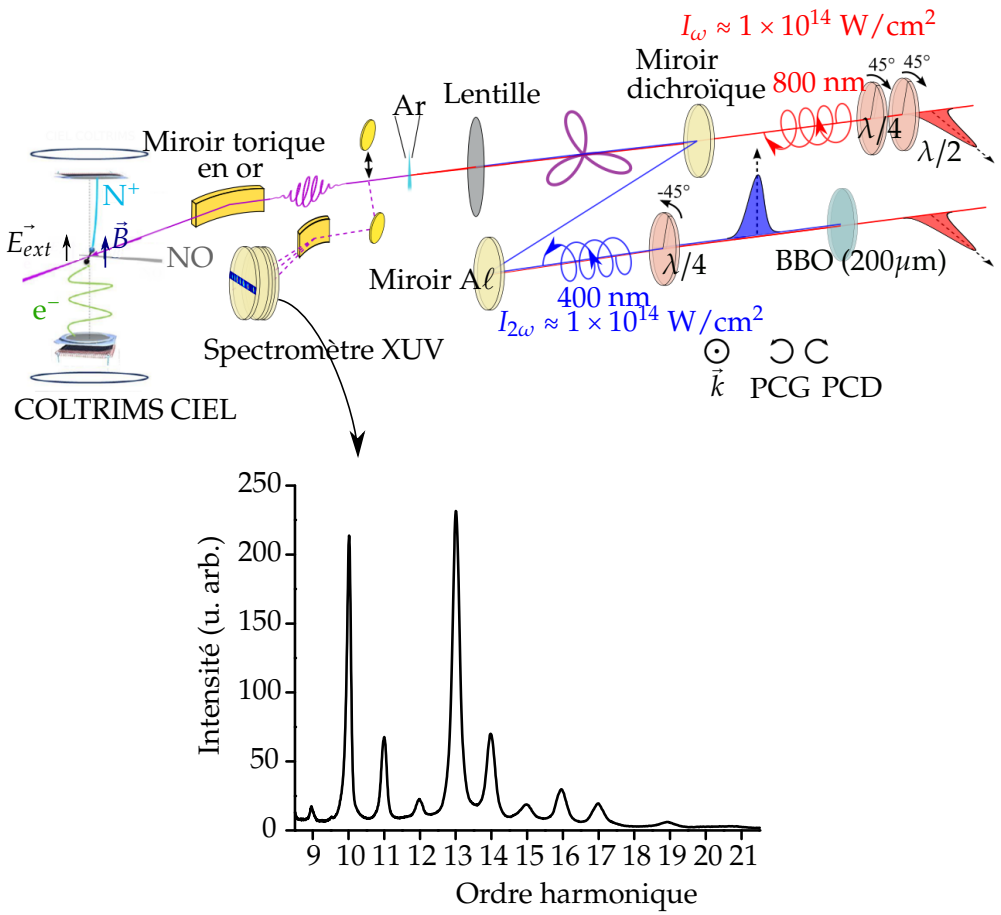

FIGURE 14.3: Dispositif expérimental et spectre harmonique typique mesuré sur le spectromètre de photons XUV. Les conventions choisies pour définir les polarisations circulaire gauche et droite sont indiquées sous le schéma.

de 90° afin de mesurer des spectres harmoniques dans de bonnes conditions. L'intensité des deux impulsions est déterminée grâce à la coupure du spectre harmonique généré avec chacune des impulsions polarisées linéairement, et est estimée à $I_\omega \approx I_{2\omega} \approx 1 \times 10^{14}$ W/cm^2. Le rayonnement XUV peut également être focalisé à l'aide d'un miroir torique recouvert d'or (angle d'incidence 78.5°) dans le COLTRIMS CIEL [Weber et al., 2015] pour effectuer la polarimétrie moléculaire.

L'influence du miroir torique sur la polarisation du rayonnement est préalablement calibrée en effectuant les mesures de polarimétrie moléculaire pour différentes polarisations linéaires des harmoniques connues [Gruson, 2015]. Les paramètres de Stokes sont déterminés, et leur évolution en fonction de l'angle de la polarisation linéaire incidente donne accès aux coefficients de réflexion en intensité du miroir R_p et R_s selon les axes p et s ainsi que le déphasage δ entre les deux composantes introduit à la réflexion. Ces grandeurs définissent la matrice de Mueller du miroir

torique :

$$\mathbf{M}_{\text{miroir}} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} R_s + R_p & R_s - R_p & 0 & 0 \\ R_p - R_s & R_s + R_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\sqrt{R_s R_p}\cos\delta & -2\sqrt{R_s R_p}\sin\delta \\ 0 & 0 & 2\sqrt{R_s R_p}\sin\delta & 2\sqrt{R_s R_p}\cos\delta \end{pmatrix} \tag{14.8}$$

Ainsi pour chaque mesure de polarimétrie moléculaire effectuée dans le COLTRIMS (c'est-à-dire après le miroir), la polarisation des harmoniques générées (avant le miroir) est calculée par

$$\mathbf{S}_{\text{XUV,GHOE}} = \mathbf{M}_{\text{miroir}}^{-1}\mathbf{S}_{\text{XUV,COLTRIMS}} \tag{14.9}$$

où les vecteurs **S** sont les vecteurs de Stokes du rayonnement XUV, dont les composantes sont les paramètres de Stokes.

Dans le spectromètre de moment 3D CIEL, le rayonnement XUV produit la photo-ionisation dissociative de molécules de NO produites dans un jet supersonique. La réaction étudiée est la photo-ionisation dissociative de NO *via*

$$\begin{aligned} \text{NO}(^2\Pi,\, 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1) + h\nu \longrightarrow \text{NO}^+(c^3\Pi, (4\sigma)^{-1}) + e^- \\ \longrightarrow \text{N}^+(^3P) + \text{O}(^3P) + e^- \end{aligned} \tag{14.10}$$

qui se produit pour des énergies supérieures à 21.73 eV. La dissociation produit très majoritairement les ions fragments N^+ (à 90 % [Lafosse et al., 2000]). Cette réaction est tout à fait adaptée à la polarimétrie moléculaire grâce à la forte anisotropie de l'émission des ions N^+ ($\beta_{N^+} \approx 1$ [Lafosse et al., 2000]) et au dichroïsme circulaire de la distribution angulaire des électrons dans le RM important [Lebech et al., 2003]. Les électrons et les ions sont guidés vers des détecteurs sensibles en temps et en position à ligne à retard (DLD PSDs RoentDek) par des champs électrique et magnétique, assurant une détection des particules émises dans 4π sr. Notons ici que le taux de répétition de 1 kHz réduit grandement le taux de comptage des coïncidences (50 coïncidences par seconde contre 1000 avec le rayonnement synchrotron, avec des durées d'acquisition de plusieurs heures le nombre d'évènements (N^+,e^-) finalement mesuré est de l'ordre de 10 à 50 fois plus faible que la statistique obtenue sur synchrotron [Veyrinas, 2015]) et impose une durée de mesure de plusieurs heures. Des mesures complémentaires dans l'hélium peuvent être effectuées avec un plus haut taux de comptage (tous les photons incidents produisent (He^+,e^-) alors qu'on sélectionne seulement les évènements de photo-ionisation dissociative *via* l'état *c* de NO^+ dans le cas de NO) mais permettent uniquement la détermination des paramètres s_1 et s_2. La détermination de ces paramètres est toutefois plus précise dans ces conditions grâce à la forte anisotropie de l'émission de He^+ ($\beta_{\text{He}} \approx 2$).

14.3 Résultats

14.3.1 Champs à ω et 2ω polarisés circulairement en sens opposé

Nous présentons d'abord les mesures de polarimétrie effectuées lorsque les champs IR et UV sont polarisés circulairement en sens opposé. Les deux configurations symétriques $\epsilon_{IR} \approx -1$; $\epsilon_{UV} \approx +1$ et $\epsilon_{IR} \approx +1$; $\epsilon_{UV} \approx -1$ sont étudiées. Remarquons ici que l'état de polarisation des champs générateurs est le plus circulaire possible compte tenu des imperfections des lames d'onde pour des impulsions large bande femtosecondes. Nous utilisons donc la notation "approximativement égal à" pour indiquer les ellipticités. La position des lames quart d'onde produisant une polarisation circulaire est déterminée en mesurant l'intensité harmonique en fonction de l'angle de la lame qui suit la loi exponentielle 12.15.

La figure 14.4 présente les spectres de photoélectrons issus de la PID de NO (réaction 14.10) mesurés dans le COLTRIMS dans les deux configurations étudiées. Seules les harmoniques d'énergie supérieure à l'énergie nécessaire à la réaction 14.10 sont observées, à la différence du spectre de photons de la figure 14.3. La suite de l'analyse est donc centrée sur les harmoniques 16 ($3m+1$) et 17 ($3m+2$). Dans les deux configurations, on observe le spectre caractéristique du schéma à deux couleurs où les harmoniques $3m$ (H_{15} et H_{18} ici) ne sont que faiblement émises. Cependant H_{15} est plus intense dans le cas $\epsilon_{IR} \approx +1$; $\epsilon_{UV} \approx -1$ que dans le cas opposé, indiquant une asymétrie des lames $\lambda/4$ utilisées.

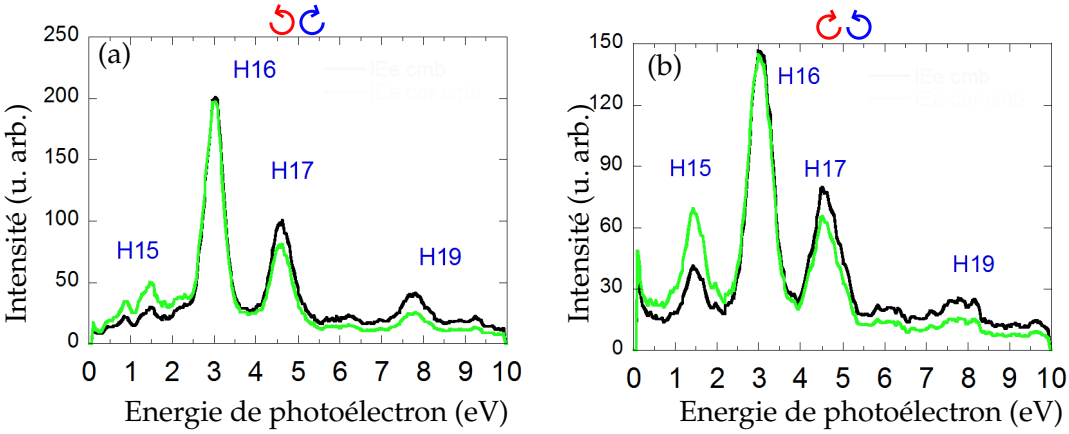

FIGURE 14.4: Spectres de photoélectrons issus de la PID de NO produits par les harmoniques générées avec $\epsilon_{IR} \approx -1$; $\epsilon_{UV} \approx +1$ (a) et $\epsilon_{IR} \approx +1$; $\epsilon_{UV} \approx -1$ (b). Le spectre vert correspond au spectre mesuré noir corrigé de la section efficace du processus 14.10 [Iida et al., 1986][Stratmann et al., 1996].

Les DAPRM réduites après intégration sur l'angle γ, $I(\theta_e, \phi_e)$, lorsque la molécule est perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau ($\chi = 90°$) pour les harmoniques 16 et 17 des deux configurations sont représentées sur la figure 14.5. Les coupes de ces DAPRM dans le plan de polarisation ($\phi_e = 270$ ou $90°$), dans lequel le dichroïsme circulaire est le plus important, sont représentées figure 14.6 et com-

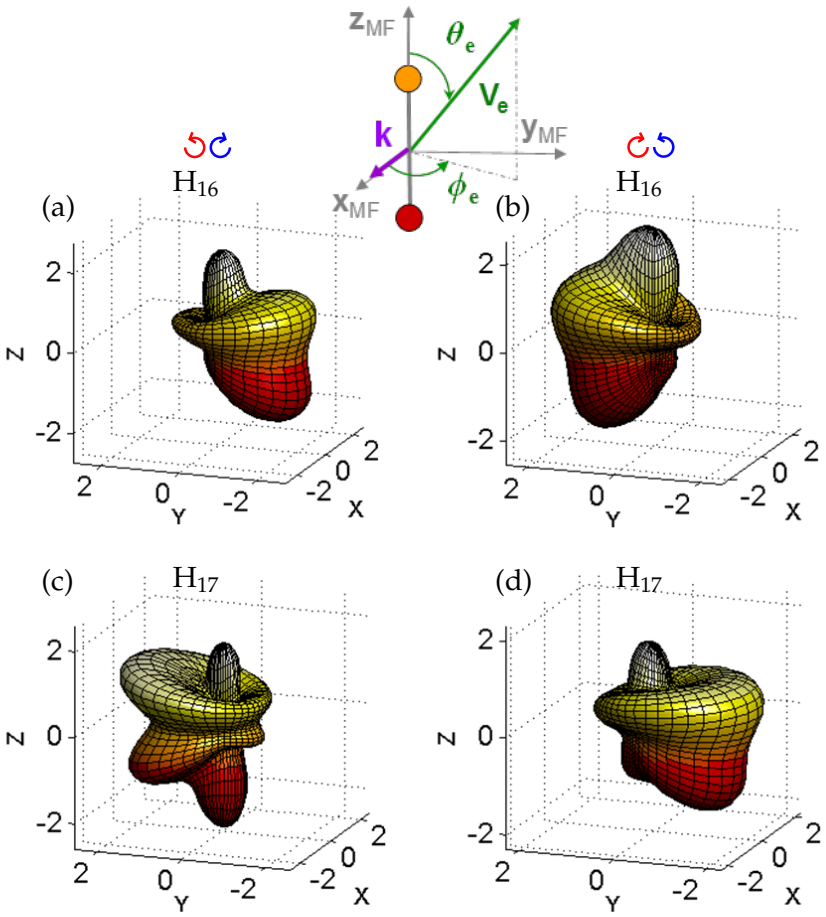

FIGURE 14.5: DAPRM réduites $I(\theta_e,\phi_e)$ lorsque la molécule de NO est perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau pour les harmoniques 16 (a-b et 17 (c-d) mesurées pour $\epsilon_{IR} \approx -1$; $\epsilon_{UV} \approx +1$ (a-c) et $\epsilon_{IR} \approx +1$; $\epsilon_{UV} \approx -1$ (b-d). Les définitions des angles utilisées et la direction de la molécule sont indiquées sur le schéma en haut de la figure.

parées avec les DAPRM calculées à partir des fonctions F_{ij} de référence mesurées au synchrotron à l'énergie de chaque harmonique. Ces coupes permettent d'observer plus facilement l'asymétrie gauche-droite des DAPRM. Dans une configuration donnée, l'asymétrie gauche-droite est opposée pour H_{16} et H_{17}, indiquant des hélicités opposées. Lorsque l'hélicité des deux couleurs de génération est inversée, les hélicités de H_{16} et H_{17} sont également inversées. Ces observations sont en accord avec l'image multiphotonique donnée au chapitre 12 et les mesures de DCMX de [Kfir et al., 2015]. Elles sont par ailleurs confirmées par la mesure de l'harmonique 19 (figure 14.8) dans la configuration $\epsilon_{IR} \approx -1$; $\epsilon_{UV} \approx +1$, montrant un signe de s_3 identique à H_{16}.

Plus quantitativement, l'asymétrie gauche-droite permet d'accéder au produit $s_3 \times F_{11}(\theta_3)$ pour le processus et l'harmonique considérée. Les $s_3 \times F_{11}(\theta_3)$ mesurés sont représentés sur la figure 14.7 avec les fonctions F_{11} de référence mesurées au synchrotron avec un rayonnement de même énergie polarisé circulairement. Dans les

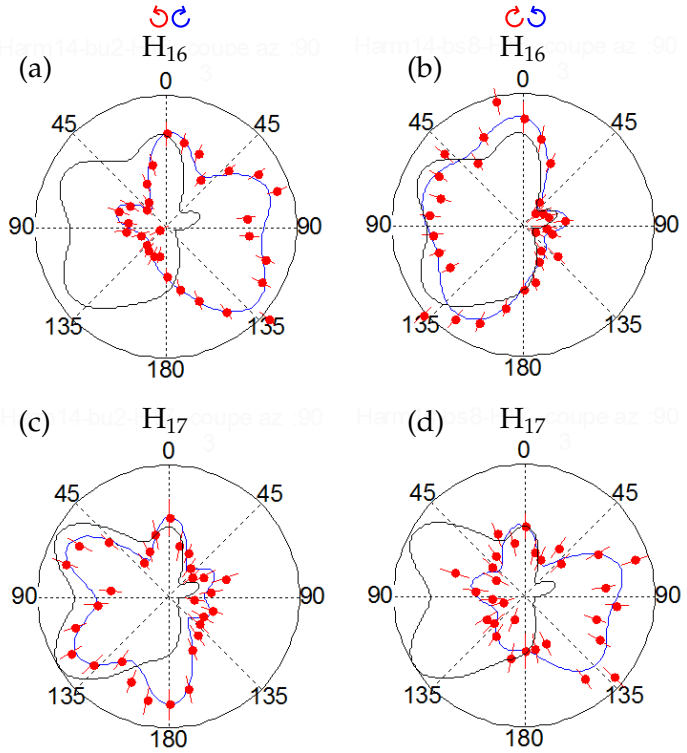

FIGURE 14.6: Coupe des DAPRM de la figure 14.5 dans le plan de polarisation du rayonnement XUV. Les points mesurés avec leurs barres d'erreur sont indiqués en rouge, avec leur ajustement en polynômes de Legendre en bleu, et la coupe de DAPRM de référence en noir.

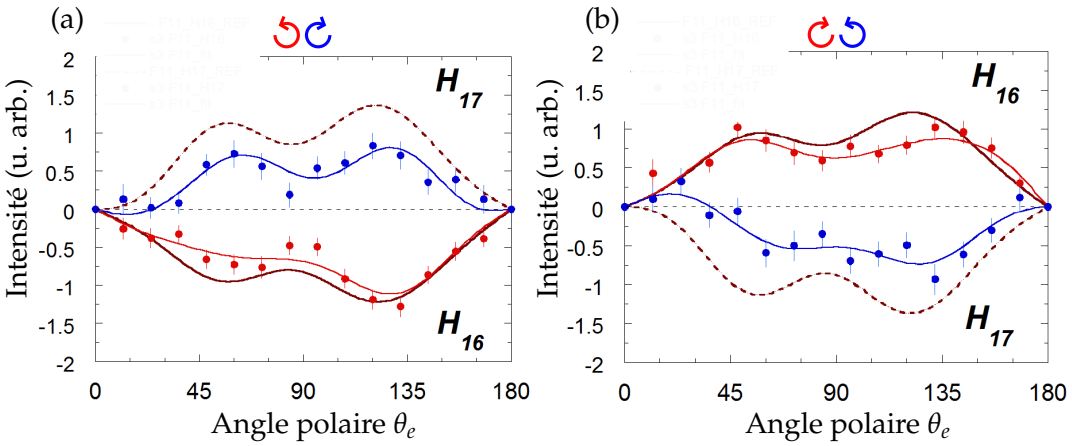

FIGURE 14.7: Produit $s_3 \times F_{11}(\theta_e)$ mesuré pour H_{16} (rouge) et H_{17} (bleu) dans les deux configurations symétriques $\epsilon_{IR} \approx -1$; $\epsilon_{UV} \approx +1$ (a) et $\epsilon_{IR} \approx +1$; $\epsilon_{UV} \approx -1$ (b). Les mesures avec leur barre d'erreur sont les points, et la ligne continue correspond à leur ajustement en polynômes de Legendre. Les fonctions $F_{11}(\theta_e)$ de référence mesurées au synchrotron sont également indiquées (brun). Dans cette gamme d'énergie, les F_{11} sont positives, cependant pour mettre en évidence le signe de s_3 la fonction de référence $-F_{11}(\theta_e)$ est représentée dans les cas où $s_3 < 0$.

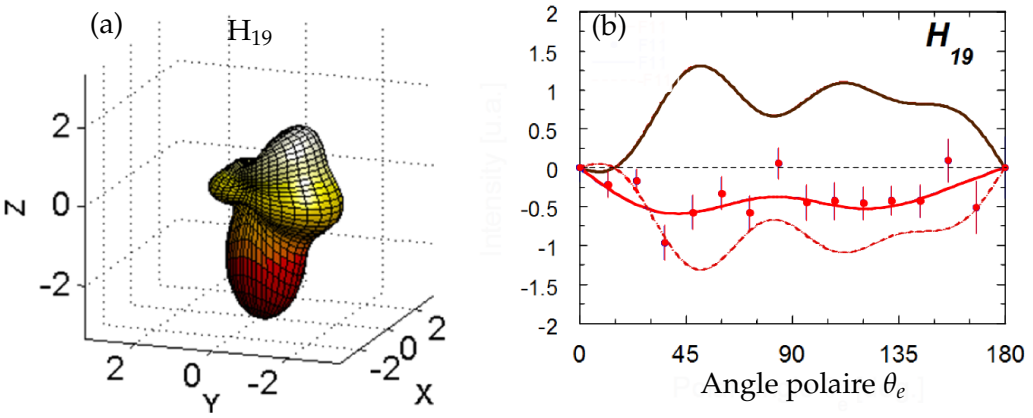

FIGURE 14.8: DAPRM réduite $I(\theta_e,\phi_e)$ lorsque la molécule de NO est perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau (a) et produit $s_3 \times F_{11}(\theta_e)$ (b) mesurés (points expérimentaux et ajustement en polynômes de Legendre en trait continu rouge) pour l'harmonique 19 avec $\epsilon_{\mathrm{IR}} \approx -1$; $\epsilon_{\mathrm{UV}} \approx +1$. En (b), la fonction de référence $+F_{11}(\theta_e)$ est en trait plein brun et $-F_{11}(\theta_e)$ en pointillés rouges.

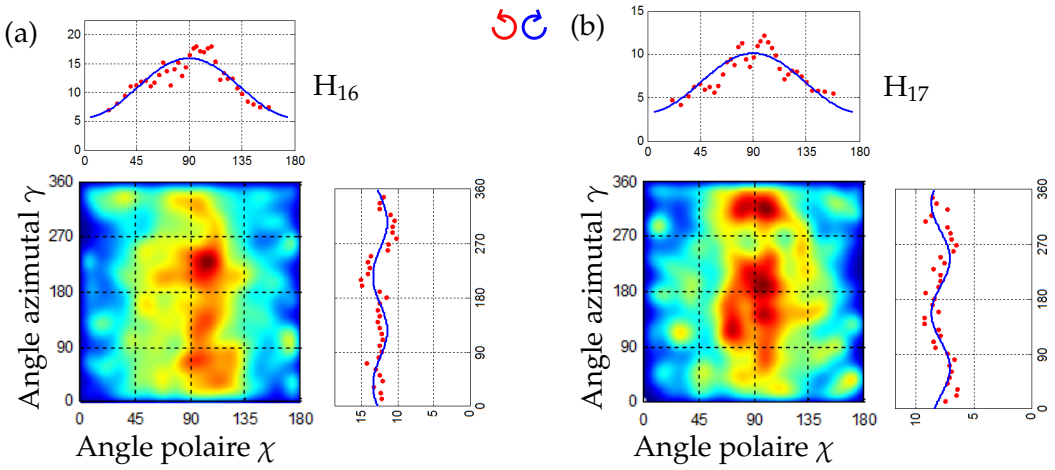

FIGURE 14.9: Détermination de s_1 et s_2 à partir de la distribution angulaire des ions dans le référentiel du laboratoire $I(\chi,\gamma)$ dans la configuration $\epsilon_{\mathrm{IR}} \approx -1$; $\epsilon_{\mathrm{UV}} \approx +1$.

deux configurations, pour H_{16} la mesure est très proche de la référence, indiquant un $|s_3|$ proche de 1.

Les paramètres s_1 et s_2 sont déterminés indépendamment grâce à la mesure de la distribution angulaire des ions dans le référentiel du laboratoire (paragraphe 14.1). La figure 14.9 montre cette distribution $I(\chi,\gamma)$ pour les harmoniques 16 et 17 dans le cas $\epsilon_{\mathrm{IR}} \approx -1$; $\epsilon_{\mathrm{UV}} \approx +1$. Pour les deux harmoniques, $I(\chi)$ donne un paramètre d'asymétrie $\beta_{N^+} \approx 1.1$. $I(\gamma)$ est faiblement modulée et indique un faible taux de polarisation linéaire $\approx 0.2 - 0.3$.

	$\epsilon_{IR} \approx -1$; $\epsilon_{UV} \approx +1$		$\epsilon_{IR} \approx +1$; $\epsilon_{UV} \approx -1$	
Harmonique	H_{16}	H_{17}	H_{16}	H_{17}
s_1	0.27 (0.04)	0.32 (0.05)	0.24 (0.04)	0.07 (0.07)
s_2	0.05 (0.04)	0.03 (0.05)	-0.12 (0.04)	-0.20 (0.07)
s_3	-0.80 (0.04)	0.53 (0.04)	0.77 (0.04)	-0.53 (0.04)
P	0.85 (0.03)	0.62 (0.04)	0.81 (0.04)	0.57 (0.05)
ψ (°)	5 (4.5)	2.5 (4.5)	167 (5)	144.5 (9.5)
ϵ	-0.72 (0.04)	0.56 (0.05)	0.71 (0.04)	-0.68 (0.08)

TABLEAU 14.1: Paramètres de Stokes normalisés, degré de polarisation, angle de l'ellipse et ellipticité des harmoniques 16 et 17 générées dans le schéma à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé dans deux configurations symétriques. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses.

À partir de cette mesure simultanée des trois paramètres de Stokes, on obtient la caractérisation complète de l'état de polarisation du rayonnement harmonique généré par un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé. L'ellipticité de la partie polarisée du rayonnement ϵ, l'angle de l'ellipse ψ et le degré de polarisation P sont calculés à partir des expressions 12.13, 12.12 et 12.11. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 14.1. Les résultats sont plutôt symétriques pour les deux configurations de GHOE quasi-symétriques. Les mesures mettent en évidence une circularité imparfaite des harmoniques 16 et 17 avec $|\epsilon| \approx 0.7$ et 0.6 respectivement. Le degré de polarisation mesuré est significativement inférieur à 1, avec $P \approx 0.8$ pour H_{16} et $P \approx 0.6$ pour H_{17}. L'angle d'orientation de l'ellipse ψ n'est pas discuté car le délai relatif entre les deux impulsions n'était pas stabilisé dans notre expérience.

14.3.2 Champ à ω elliptique et champ à 2ω circulaire d'hélicité opposée

Le dispositif expérimental permet de mesurer l'état de polarisation des harmoniques lorsque l'un des champs possède un défaut de circularité. Nous avons tourné l'angle de la lame $\lambda/4$ à 800 nm de 5° pour obtenir une ellipticité IR de $\epsilon_{IR} \approx +0.84$. Le champ à 400 nm est lui polarisé circulairement avec $\epsilon_{UV} \approx -1$. Comme le montre la figure 14.10(a), les harmoniques $3m$ sont nettement plus présentes dans le spectre harmonique que dans le cas étudié précédemment. Il devient possible d'effectuer la polarimétrie de H_{15} en plus de H_{16} et H_{17}. D'après les figures 14.10(c-d-f), on observe toujours une asymétrie gauche-droite dans la DAPRM, caractéristique de la présence de polarisation circulaire, mais plus faible que dans les configurations étudiées précédemment. La DAPRM de H_{15} (figure 14.10(b-e) présente une légère asymétrie gauche-droite dans le même sens que H_{16}.

Les résultats complets sont données dans le tableau 14.2. H_{15} possède la même hélicité que H_{16} avec une ellipticité $\epsilon \approx 0.6$ mais un faible degré de polarisation $P \approx 0.4$. L'ellipticité des harmoniques $3m+1$ et $3m+2$ possède toujours le même signe que

	$\epsilon_{IR} \approx +0.84$; $\epsilon_{UV} \approx -1$		
Harmonique	H_{15}	H_{16}	H_{17}
s_1	0.13 (0.07)	0.26 (0.05)	-0.24 (0.08)
s_2	-0.13 (0.07)	-0.34 (0.05)	-0.46 (0.07)
s_3	0.33 (0.07)	0.48 (0.04)	-0.22 (0.05)
P	0.38 (0.07)	0.64 (0.04)	0.57 (0.08)
ψ (°)	157.5 (13)	154 (4)	121.5 (4)
ϵ	0.58 (0.12)	0.45 (0.05)	-0.21 (0.04)

TABLEAU 14.2: Paramètres de Stokes normalisés, degré de polarisation, angle de l'ellipse et ellipticité des harmoniques 15, 16 et 17 générées dans le schéma à deux couleurs avec le champ à 800 nm PED et le champ à 400 nm PCG. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses.

celle des champs à ω et 2ω respectivement, mais est fortement réduite par rapport au cas où l'IR est PCD. On observe ici aussi une ellipticité plus faible (en valeur absolue) pour H_{17} que pour H_{16} avec $|\epsilon| \approx 0.2$ et 0.45 respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les mesures précédentes de [Fleischer et al., 2014]. Cependant, on observe un faible degré de polarisation pour ces deux harmoniques, $P \approx 0.6$, qui n'était ni mesuré ni pris en compte par Fleischer *et al.*

14.4 Discussion

Les résultats présentés ici constituent à notre connaissance la première mesure *in situ* complète de l'état de polarisation des harmoniques générées par un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé. De manière surprenante, les harmoniques mesurées ne sont pas parfaitement circulaires et présentent une partie dépolarisée significative. Au regard des simulations présentées dans le chapitre 13 et de nos conditions expérimentales, une forte ionisation du milieu est probablement la cause principale de ces déviations. De plus, la présence de l'harmonique 15 dans les spectres de photoélectrons (figure 14.4) suggère un petit défaut de circularité de l'un des champs de génération, probablement le champ à 800 nm qui traverse deux lames d'onde dans le dispositif expérimental. Bien que les impulsions utilisées soient de durée plus longue que le cas étudié numériquement (~ 50 fs), les effets d'enveloppe peuvent également jouer un rôle (*a priori* plus faible que dans les études numériques du chapitre 13). Par ailleurs, le délai relatif entre les deux impulsions IR et UV n'était pas stabilisé activement. Les mesures en coïncidence requièrent l'acquisition de données pendant plusieurs heures, et donc la stabilité des conditions de génération pendant de longues durées. Des effets supplémentaires de propagation peuvent modifier l'état de polarisation des harmoniques [Antoine et al., 1997], bien que notre dispositif expérimental limite *a priori* ces effets en utilisant la GHOE dans un jet effusif.

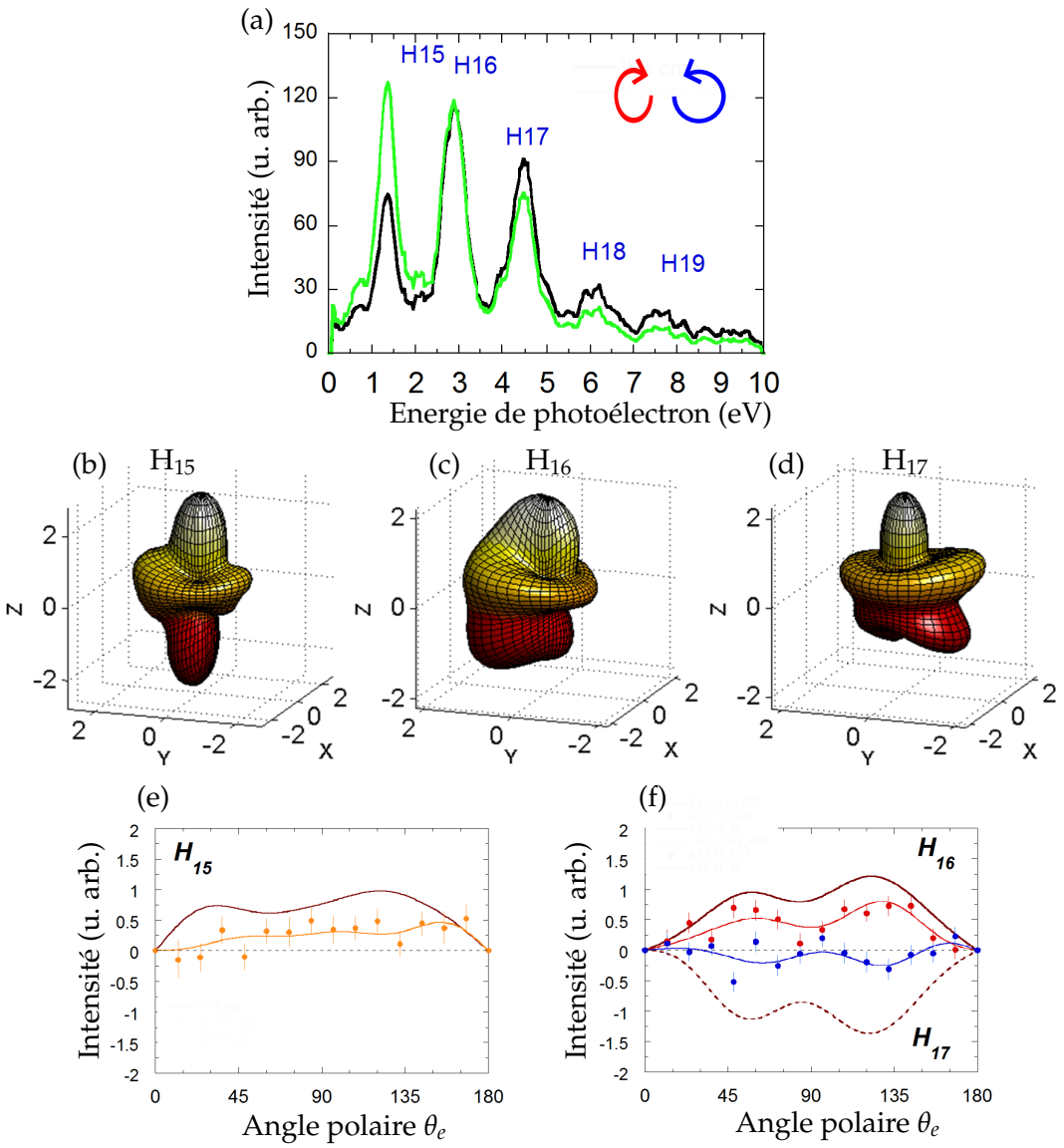

FIGURE 14.10: Polarimétrie moléculaire dans le cas $\epsilon_{IR} \approx +0.84$; $\epsilon_{UV} \approx -1$. (a) Spectre de photoélectrons issus de la PID de NO mesuré (noir) et corrigé de la section efficace du processus (vert). (b-d) DAPRM réduites $I(\theta_e,\phi_e)$ lorsque la molécule de NO est perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau pour les harmoniques 15, 16 et 17. (e-f) Produit $s_3 \times F_{11}(\theta_e)$ mesuré pour H_{15} (orange), H_{16} (rouge) et H_{17} (bleu) (points expérimentaux avec leur barre d'erreur et ajustement en polynômes de Legendre), et fonctions $F_{11}(\theta_e)$ de référence mesurées au synchrotron (brun). Dans cette gamme d'énergie, les F_{11} sont positives, cependant pour mettre en évidence le signe de s_3 la fonction de référence $-F_{11}(\theta_e)$ est représentée dans les cas où $s_3 < 0$.

Conclusions de la partie V

Dans cette partie, après avoir défini les grandeurs caractéristiques de la polarisation du rayonnement et leur méthode de mesure optique, nous avons présenté plusieurs méthodes de GHOE polarisées elliptiquement, en particulier le dispositif à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé. Ce schéma permet la génération efficace d'un spectre harmonique étendu composé de toutes les harmoniques sauf les ordres $3m$. Du fait de la symétrie dynamique de l'interaction atome-champ, la polarisation des harmoniques est circulaire, d'hélicité alternée et contrôlée par l'hélicité des deux champs générateurs. Grâce à ces propriétés, ce schéma est prometteur pour l'étude de dichroïsmes circulaires ultra-rapides dans la matière.

Nous avons ensuite étudié numériquement, en résolvant l'ESDT, l'état de polarisation des harmoniques générées dans des atomes par le dispositif à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé lorsque l'enveloppe des champs est rapidement variable ou bien lorsque le milieu est fortement ionisé. Ces conditions expérimentales brisent la symétrie dynamique du processus. Ainsi, bien que les deux couleurs soient polarisées circulairement, les harmoniques sont non circulaires et ne sont pas parfaitement polarisées. Nous avons interprété ces résultats grâce aux variations temporo-spectrales des propriétés de polarisation des harmoniques. Ces observations nous ont permis de proposer des conditions expérimentales optimales pour générer des harmoniques circulaires et complètement polarisées.

Nous avons alors présenté les premières mesures de caractérisation complète de l'état de polarisation produit par ce dispositif grâce à la technique de polarimétrie moléculaire. Jusqu'à présent, toutes les études reposaient sur une caractérisation incomplète, supposant notamment que le rayonnement était complètement polarisé. Dans le cas où les deux couleurs sont polarisées circulairement, nous avons confirmé l'alternance de l'hélicité et le contrôle de celle-ci par les hélicités des deux couleurs. Cependant dans nos conditions expérimentales les harmoniques caractérisées ne sont ni parfaitement circulaires ni complètement polarisées. Les écarts à la circularité et à la polarisation parfaite sont exaltés par un défaut de circularité de l'un des champs. Le contrôle de la polarisation harmonique simplement en variant l'ellipticité d'un des champs, comme proposé par [Fleischer et al., 2014], ne semble donc pas une technique fiable, car s'accompagnant d'une augmentation de la dépolarisation.

A la lumière de notre étude théorique, nous avons interprété toutes ces observations comme le résultat combiné d'une ionisation rapide du milieu, d'une circularité non parfaite des champs générateurs, d'une variation rapide de l'enveloppe temporelle, et d'une instabilité de la phase relative des deux couleurs. Ces résultats démontrent l'importance des mesures de polarimétrie complète et le potentiel de la polarimétrie moléculaire pour les effectuer. Des mesures plus précises de polarimétrie moléculaire seront possibles prochainement avec le développement des sources harmoniques à plus haute cadence (10 ou 100 kHz), permettant un plus haut taux

de comptage et des durées de mesure réduites, compatibles avec une étude systématique des différents paramètres.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le travail présenté dans ce manuscrit est centré sur la photo-ionisation produite par le rayonnement harmonique. Dans un premier temps, les harmoniques d'ordre élevé sont utilisées pour étudier la dynamique de l'auto-ionisation à l'échelle attoseconde. Ensuite, les propriétés de la photo-ionisation dissociative de molécules de NO sont exploitées pour déterminer l'état de polarisation des harmoniques générées dans des conditions particulières.

Observation des interférences électroniques entre ionisation directe et résonante lors de l'auto-ionisation dans les gaz rares

Dans ce travail, nous avons dans un premier temps étudié les dynamiques électroniques lors de l'auto-ionisation dans plusieurs gaz rares grâce aux harmoniques d'ordre élevé et à l'interférométrie électronique résolue spectralement. Les principales caractéristiques du rayonnement harmonique et sa production expérimentale ont été exposées dans la partie I. En particulier, la cohérence des harmoniques d'ordre élevé permet de les utiliser pour l'interférométrie de paquets d'ondes électroniques produits par photo-ionisation à deux photons et deux couleurs (XUV + IR). Cette technique, appelée RABBIT, a été initialement développée pour mesurer la phase spectrale des harmoniques, puis a été étendue à la caractérisation du processus de photo-ionisation lui-même. En effet, dans la partie II nous avons montré que la phase mesurée par RABBIT se décompose en une contribution reliée au délai de groupe du rayonnement ionisant, et une constribution reliée au délai de photo-ionisation (ou délai de Wigner). Ce dernier est défini par la théorie des collisions comme la dérivée spectrale de la phase de diffusion, qui caractérise le déphasage de la fonction d'onde électronique causé par la diffusion dans le potentiel ionique. Le délai de photo-ionisation correspond ainsi au délai entre l'absorption du photon XUV et la diffusion du paquet d'ondes électronique hors du potentiel ionique. Il est donc très sensible aux détails fins de ce potentiel.

Ici, nous avons introduit un état intermédiaire auto-ionisant dans l'interféromètre électronique. Lorsque le système est porté dans un de ces états excités au-dessus de son potentiel d'ionisation par l'absorption d'un photon XUV, deux voies d'ionisation sont possibles : l'ionisation directe et l'ionisation indirecte *via* l'excitation transitoire. Les interférences entre ces deux chemins produisent un profil de raie asymétrique (dit profil de Fano), d'une largeur de quelques dizaines de milli-électron-volts. Au voisinage de ces transitions résonantes, on s'attend à une variation rapide de la phase de diffusion et la dynamique d'ionisation ne peut alors plus être simplement caractérisée par un délai du paquet d'ondes émis. La dynamique élec-

tronique complète au cours du processus d'auto-ionisation est contenue dans les variations spectrales du moment de transition *complexe* (amplitude et phase) vers la résonance. Ces dernières sont accessibles expérimentalement par l'interférométrie électronique. Les expériences ont d'abord été effectuées au voisinage de l'état doublement excité $2s2p$ de l'hélium, très bien connu en spectroscopie statique. Afin de mesurer les variations spectrales de l'amplitude et de la phase du moment de transition vers la résonance, nous avons développé une nouvelle méthode d'interférométrie électronique résolue spectralement, variante du RABBIT dans des conditions particulières, que nous avons appelée *Rainbow* RABBIT. Cette méthode robuste et simple permet d'obtenir en un unique spectrogramme les variations complètes de l'amplitude et de la phase spectrales avec une haute résolution. La transformée de Fourier permet ensuite d'obtenir la dynamique complète de l'auto-ionisation dans le domaine temporel : aux temps courts après l'excitation (à l'échelle de quelques femtosecondes) on observe les interférences électroniques entre les processus d'excitation direct et résonant, puis la décroissance de la résonance d'une durée de vie typique de l'ordre de la dizaine de femtosecondes. Ces interférences temporelles n'étaient jusqu'alors pas accessibles en spectroscopie. Ces observations purement expérimentales sont en excellent accord avec les simulations des groupes de F. Martín à l'université autonome de Madrid et de R. Taïeb à l'université Pierre et Marie Curie.

Les mesures Rainbow RABBIT ont ensuite été appliquées à d'autres résonances lors d'expériences en collaboration avec le groupe du Prof. A. L'Huillier à l'université de Lund. Les résultats obtenus pour l'état $2s2p$ de l'hélium ont été reproduits et ont permis la description de la dynamique d'auto-ionisation grâce à différentes représentations temps-énergie : la transformée de Fourier inverse au temps courts qui montre la construction du profil spectral de la résonance au cours du temps, la transformée de Gabor qui indique le spectre "instantané" du paquet d'ondes électroniques émis, et la distribution de Wigner-Ville qui permet de séparer dans le domaine temporo-spectral les contributions des chemins d'ionisation direct et résonant , et de faire apparaître leur cohérence mutuelle. Grâce aux conditions expérimentales particulières du laboratoire de Lund (spectromètre de photoélectrons de haute résolution, longueur d'onde centrale du laser de génération autour de 800 nm), nous avons pu mesurer l'amplitude et la phase spectrales au voisinage d'une seconde résonance doublement excitée de l'hélium ($sp3^+$) et exciter de manière cohérente un paquet d'ondes électroniques à deux électrons dans les états $2s2p$ et $sp3^+$. La bonne résolution du spectromètre nous a également permis d'appliquer la méthode Rainbow RABBIT à la résonance $3s4p$ de l'argon dans les deux canaux spin-orbite de Ar^+ séparés de seulement 180 meV. Après avoir séparé numériquement les deux contributions, nous avons reconstruit la dynamique de l'auto-ionisation et la construction du profil de la résonance "fenêtre" au cours du temps dans un seul canal spin-orbite.

Les variations spectrales de l'amplitude et de la phase au voisinage d'une résonance peuvent également être mesurées en combinant la technique RABBIT de base avec la variation de la longueur d'onde du fondamental, ce qui implique l'acquisition de

plusieurs spectrogrammes et une résolution spectrale limitée par la largeur des harmoniques. Cette méthode a été appliquée aux résonances $3s4p$ de l'argon, et $2s3p$ du néon (expérience effectuée en collaboration avec le groupe du Prof. L. DiMauro en Ohio). Nos résultats expérimentaux, en très bon accord avec les simulations du groupe de F. Martín, ont mis en évidence l'influence des paramètres du rayonnement harmonique et du faisceau d'habillage sur la mesure de phase.

Caractérisation complète de l'état de polarisation des harmoniques générées par un champ à symétrie dynamique

Dans un second temps, nous avons étudié l'état de polarisation des harmoniques d'ordre élevé produites lors de l'interaction d'un gaz rare avec un champ à deux couleurs (fondamental et seconde harmonique) polarisées circulairement en sens opposé. Dans cette configuration, la symétrie dynamique de l'interaction champ-atome est responsable de la production d'harmoniques circulaires d'hélicité opposée pour les ordres $3m-1$ et $3m+1$, et de la non-émission des harmoniques $3m$ ($m \in \mathbb{N}$). Grâce à la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, nous avons identifié plusieurs causes possibles de rupture de la symétrie dynamique qui produisent des déviations aux propriétés idéales de polarisation des harmoniques : l'enveloppe rapidement variable des impulsions, leur phase relative à l'échelle du cycle optique non contrôlée, et l'ionisation du milieu. Ces caractéristiques expérimentales intrinsèques peuvent réduire significativement la circularité des harmoniques produites et causer de la dépolarisation. Nous avons interprété ces résultats grâce aux variations temporo-spectrales des propriétés de polarisation des harmoniques. Ces observations nous ont permis de proposer des conditions expérimentales optimales pour générer des harmoniques circulaires et complètement polarisées en utilisant un champ à deux couleurs. Entre autres, nous proposons l'utilisation d'impulsions ultra-brèves mises en forme ("carrées") ainsi que la génération dans des gaz rares à potentiel d'ionisation élevé avec des longueurs d'onde dans l'IR moyen. L'interféromètre à deux couleurs doit être le plus stable possible, c'est-à-dire compact ou stabilisé activement.

Les simulations ont été motivées par les résultats d'expériences de polarimétrie moléculaire effectuées en collaboration avec l'équipe de D. Dowek à l'université d'Orsay. À la différence de la polarimétrie optique incomplète utilisée jusqu'à présent pour caractériser la polarisation harmonique, la polarimétrie moléculaire permet la caractérisation complète de l'état de polarisation du rayonnement, c'est-à-dire la mesure simultanée des trois paramètres de Stokes normalisés s_1, s_2 et s_3. Cette méthode repose sur la mesure en coïncidence de l'ion et de l'électron produits lors de la photo-ionisation dissociative d'une molécule induite par une harmonique, qui permet d'obtenir la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire. Cette observable est sensible aux trois paramètres de Stokes du rayonnement incident, et permet notamment de séparer la partie non polarisée du rayonnement de celle polarisée circulairement grâce au dichroïsme circulaire dans les distributions angulaires de photoélectrons. Ainsi, nous avons présenté les

premières mesures de caractérisation complète de l'état de polarisation des harmoniques produites par un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé. Nous avons confirmé l'alternance de l'hélicité entre les harmoniques $3m-1$ et $3m+1$, et son contrôle par l'hélicité de chaque couleur. Cependant dans nos conditions expérimentales les harmoniques caractérisées ne sont ni parfaitement circulaires ni complètement polarisées. Ces écarts sont exaltés lorsque l'un des champs est elliptique. L'étude théorique suggère que les observations expérimentales seraient le résultat combiné d'une ionisation rapide du milieu, d'une circularité non parfaite des champs générateurs, d'une variation rapide de l'enveloppe temporelle et d'une instabilité de la phase relative des deux couleurs. Ces résultats démontrent l'importance des mesures de polarimétrie complète.

* * *

Vers l'étude résolue angulairement des dynamiques électroniques lors de la photo-ionisation ? L'une des perspectives ouvertes par les deux aspects de ce travail est la mesure des délais de photo-ionisation résolue angulairement dans les atomes, et dans le référentiel moléculaire pour les molécules. En effet, les fonctions d'onde des photoélectrons émis peuvent être décomposés en différentes ondes partielles, et distribution angulaire d'émission est différente pour les différentes ondes partielles. En effectuant une expérience de type RABBIT dans un spectromètre imageur de vitesses ou un COLTRIMS, il est possible de résoudre angulairement les oscillations des pics satellites et ainsi de mesurer la variation angulaire du délai de photo-ionisation pour les différentes directions d'éjection de l'électron [Heuser et al., 2016][Hockett, 2017]. Ceci est particulièrement pertinent pour les molécules où une forte variation spatiale est attendue du fait de la nature anisotrope du potentiel moléculaire. Par ailleurs, la présence de résonances (atomiques ou moléculaires) peut largement influer sur la variation spectrale et spatiale des délais. Par exemple, au voisinage de résonances de Fano, le paramètre d'anisotropie β qui caractérise la distribution angulaire des électrons varie fortement avec l'énergie. On s'attend alors à des variations de phase différentes pour les différentes ondes partielles mises en jeu. Récemment, l'équipe d'A. L'Huillier à Lund a effectué des mesures RABBIT au voisinage de la résonance $3s4p$ de l'argon dans un spectromètre imageur de vitesses en variant la longueur d'onde de génération [Zhong et al., 2017] dont l'interprétation et la comparaison avec des simulations sont en cours.

Dans les molécules, le groupe de H. J. Wörner à Zurich a mesuré des délais de photo-ionisation dans H_2O et N_2O dans une bouteille magnétique, c'est-à-dire intégrés sur la distribution angulaire des électrons [Huppert et al., 2016]. Résoudre complètement la dynamique d'ionisation moléculaire est un grand défi car on devient doublement différentiel : par rapport à l'angle entre la molécule et la polarisation incidente, et par rapport à l'angle d'émission de l'électron dans le référentiel moléculaire. Dans le référentiel moléculaire, les simulations de [Hockett et al., 2016] font apparaître de nombreuses structures, dépendant à la fois de l'énergie et de l'angle, avec des délais variant entre -200 et +200 as, en particulier dus à la pré-

sence de résonances de forme qui peuvent "piéger" l'électron lors de son émission. Ce type d'étude complète de la photo-ionisation dans le référentiel moléculaire est prévue sur la plateforme ATTOLAB, en collaboration avec l'équipe de D. Dowek, en mettant à profit la cadence relativement élevée (10 kHz) du laser FAB10 pour les mesures en coïncidence dans un COLTRIMS, ou bien la cadence plus faible (1 kHz) mais la plus forte énergie par impulsion (15 mJ) du laser FAB1 pour aligner les molécules dans un spectromètre imageur de vitesses. Les perspectives ouvertes pas les nouvelles sources harmoniques à très haute cadence (>100 kHz) sont très prometteuses pour la poursuite et la généralisation de ces études.

Étude systématique des paramètres modifiant l'état de polarisation des harmoniques Le plus haut taux de répétition du laser FAB10 de la plateforme ATTOLAB pourra également être utilisé pour de nouvelles mesures de polarimétrie moléculaire. À 10 kHz, la statistique de comptage sera meilleure que celle des expériences effectuées sur le laser PLFA à 1 kHz. La durée de mesure sera réduite, ce qui assurera une plus grande stabilité des conditions expérimentales. Il sera alors possible par exemple d'étudier expérimentalement l'influence des différents paramètres critiques dans le schéma à deux couleurs mis en évidence par nos simulations. L'étude d'autres dispositifs de production d'harmoniques polarisées circulairement pourra également être envisagé. En particulier, des simulations présentées dans la thèse de Vincent Gruson [Gruson, 2015] ont montré qu'une inhomogénéité spatiale ou temporelle d'alignement pouvait être responsable de dépolarisation du rayonnement harmonique produit dans des molécules de N_2 alignées. Ces expériences permettront de définir exactement les meilleurs conditions de génération d'un rayonnement harmonique de polarisation circulaire et de maximisation du paramètre s_3, essentiel pour étudier les phénomènes de dichroïsmes dans les molécules ou les matériaux qui donnent généralement de faibles signaux.

Les applications du Rainbow RABBIT au-delà des résonances d'auto-ionisation La méthode d'analyse résolue spectralement des oscillations des pics satellites que nous avons développée présente un énorme potentiel pour l'étude fine de tous types de résonances atomiques, moléculaires, voire en physique du solide. C'est ce qui sera développé en particulier sur le laser FAB1 de la plateforme ATTOLAB. Notons que le Rainbow RABBIT a d'ores et déjà été utilisée par d'autres groupes pour étudier des processus différents. L'équipe de Y. Mairesse à Bordeaux a effectué des expériences d'ionisation au-dessus du seuil (*Above Threshold Ionization, ATI*) avec une impulsion polarisée circulairement dans une molécule chirale en présence d'un faisceau d'habillage [1]. L'ionisation multiphotonique d'une molécule chirale par une impulsion polarisée circulairement fait apparaître une asymétrie avant-arrière dans la distribution angulaire des photoélectrons (dichroïsme circulaire de photoélectrons) [Beaulieu et al., 2016]. En utilisant le Rainbow RABBIT, le groupe de Bordeaux a pu reconstruire le paquet d'ondes électronique émis au voisinage d'une résonance "vers l'avant" et "vers l'arrière", et mis en évidence un délai attoseconde entre ces deux paquets d'ondes [Beaulieu et al., 2017b].

1. Il s'agit d'un analogue multiphotonique au RABBIT [Zipp et al., 2014].

Dans le groupe d'A. L'Huillier à Lund, la mesure de la phase des pics satellites résolue spectralement a permis d'identifier des processus de shake-up dans la photo-ionisation du néon en couche p contribuant aux oscillations des pics satellites de l'ionisation directe [Isinger et al., 2017]. Grâce à cette analyse, Isinger *et al.* ont réinterprété les résultats expérimentaux de [Schultze et al., 2010] (présentés au chapitre 3) ; ils ont attribué le désaccord entre la mesure et la simulation par la contribution de satellites de shake-up dans l'expérience de streaking de Schultze *et al.* qui n'étaient ni résolus dans l'expérience ni pris en compte dans le calcul.

Influence des résonances de Fano dans le milieu de génération d'harmoniques
Dans ce travail, nous avons étudié les résonances de Fano dans la photo-ionisation. Étant donné que la troisième étape du processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé (dans le modèle simple en trois étapes) est la recombinaison radiative, c'est-à-dire l'inverse de la photo-ionisation, on s'attend à observer un effet des résonances de Fano dans la génération également. La GHOE au voisinage de ces structures permettrait la mise en forme de l'amplitude et de la phase des impulsions attosecondes [Schoun et al., 2014].

De tels effets ont été observés pour la génération dans des plasma d'ablation de divers métaux : lorsque une harmonique est résonante avec un état auto-ionisant de l'ion métallique, une augmentation de l'efficacité de génération [Ganeev et al., 2006] et une modification de la phase spectrale [Haessler et al., 2013] ont été mesurées. Ces observations ont été interprétées à l'aide d'un modèle en quatre étapes, où l'électron reste piégé transitoirement dans la résonance avant de recombiner sur l'ion parent en émettant un photon harmonique [Strelkov, 2010]. Dans les gaz, [Rothhardt et al., 2014] ont constaté l'augmentation de l'efficacité de génération de l'harmonique résonante avec la résonance fenêtre $3s4p$ de l'argon à haute pression de génération, par rapport aux autres harmoniques. Cependant le mécanisme proposé ici est différent de celui invoqué dans les ions métalliques : les harmoniques non résonantes sont absorbées par le gaz à haute pression, mais ce n'est pas le cas de l'harmonique résonante qui est émise au voisinage d'un minimum de section efficace d'absorption. Il s'agit donc ici d'un effet collectif ou macroscopique plutôt qu'un effet de résonance dans la réponse de "l'atome unique".

Au cours de nos travaux sur les résonances d'auto-ionisation de l'argon, nous avons cherché à observer des modifications de l'amplitude et la phase lorsque l'argon est utilisé pour la GHOE. Aucun effet de résonance n'a été observé jusqu'à présent lorsque nous avons fait varier la longueur d'onde de génération. Une raison possible serait que, lors du processus de GHOE, le champ laser intense est présent au moment de la recombinaison. On s'attend alors à un déplacement pondéromoteur de l'énergie des états électroniques par rapport aux valeurs tabulées sans champ. En générant dans l'hélium, [Pedatzur et al., 2015] n'ont pas observé non plus d'influence de la résonance $2s2p$ sur l'intensité de l'émission harmonique. Les auteurs interprètent l'insensibilité de la GHOE aux résonances à la très brève émission de l'XUV dans le train d'impulsions attosecondes (voir *Supplementary Information* de [Pedatzur et al., 2015]). La durée d'émission de seulement ≈ 300 as des impulsions

n'est pas suffisante pour peupler significativement l'état doublement excité d'une durée de vie de 17 fs. En revanche, des expériences de GHOE dans des molécules de N_2 alignées ont montré des déviations de la phase harmonique qui sont interprétées grâce à la présence de canaux auto-ionisants dans la génération [Schoun et al., 2017].

De nouvelles expériences pour étudier l'influence des résonances d'auto-ionisation dans la génération d'harmoniques d'ordre élevé restent donc à effectuer. Cette question s'inscrit également dans la problématique plus large de la comparaison entre la spectroscopie harmonique (qui utilise l'émission harmonique comme sonde de la photo-recombinaison et des dynamiques en champ fort du milieu de génération) et la spectroscopie de photo-ionisation.

Tomographie quantique de paquets d'ondes électroniques La photo-ionisation d'un atome par un peigne d'harmoniques d'ordre élevé produit un paquet d'ondes électronique. Dans le formalisme de la matrice densité, la mesure du spectre de photoélectrons donne accès aux populations c'est-à-dire aux éléments diagonaux. Pour caractériser entièrement le paquet d'ondes électronique, il est nécessaire de mesurer également les éléments non-diagonaux. Il s'agit donc de faire interférer tous les pics de photoélectrons entre eux. Ceci est possible en effectuant une expérience de type RABBIT avec une forte intensité du laser d'habillage qui permet les transitions multiphotoniques couplant les pics les plus éloignés. C. Bourassin-Bouchet du Laboratoire Charles Fabry a proposé une telle approche afin d'effectuer une tomographie quantique du paquet d'ondes électroniques. Dans une expérience en collaboration, nous avons induit la photo-ionisation d'atomes de néon par un peigne de quatre harmoniques en présence d'un laser d'habillage intense de délai variable. En appliquant la méthode Mixed-FROG [Bourassin-Bouchet et Couprie, 2015] au spectrogramme, il a été possible de reconstruire le paquet d'ondes électronique émis. En particulier, nous avons mis en évidence plusieurs sources expérimentales de décohérence du paquet d'ondes telles que la réponse d'appareil du spectromètre et les fluctuations d'instant d'arrivée de l'XUV [Bourassin-Bouchet et al., 2017]. Cette méthode expérimentale et numérique est donc un très bon outil pour la métrologie attoseconde. En outre, si l'expérience est d'abord réalisée dans un gaz de référence pour identifier les sources expérimentales de décohérence, il serait possible d'étudier dans un second temps un autre système cible et d'ainsi caractériser complètement la photo-ionisation.

REMERCIEMENTS

Aussi loin que je puisse me souvenir, j'ai toujours voulu faire des études longues. Avoir un doctorat était une sorte de "rêve de petite fille", même si je n'imaginais pas à l'époque tout ce que *faire une thèse* recouvrait. Aujourd'hui cet objectif est atteint ; il me faudra en définir de nouveaux. Continuer à apprendre, sans aucun doute. La science évidemment ; les langues, la cuisine, la danse, le monde... aussi. Et des tas d'autres choses que je n'imagine pas encore !

De manière plus classique, mes remerciements vont d'abord à Eric Mével et Marc Simon qui ont accepté de rapporter ce manuscrit, en un temps plutôt limité. Merci également aux autres membres du jury Anne Lafosse, Franck Lépine et Stéphane Sebban pour leurs remarques, commentaires et questions. Un merci tout particulier à Anne qui, il y a quelques années, m'a en premier fait entrevoir la puissance de l'interaction lumière-matière, et m'a fait tomber dans la marmite de la Chimie Physique.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse Pascal Salières pour m'avoir accompagnée avec beaucoup de bienveillance (et de patience) dans cette aventure. Merci d'avoir accepté de prendre en thèse une "chimiste reconvertie", sans aucune connaissance en optique non-linéaire, et très peu en optique tout court. Tu m'as appris une grande partie de ce que je sais dans ces domaines, toujours avec beaucoup de pédagogie. Ton éternel enthousiasme est une source d'admiration, j'espère avoir acquis ta rigueur et ta ténacité.

Muito obrigada Thierry, mon "directeur de thèse à 40%", un pourcentage pas nécessairement rempli grâce aux manips mais plutôt grâce à tout le reste : l'aide avec Matlab et le théorème des résidus, les trajets en Ruchonmobile (~~souvent~~ parfois à m'écouter râler), les crêpes, les cannelés,...le Brésil.

Merci à tout "l'environnement" du LIDYL : Bertrand Carré, dont la gentillesse et la connaissance encyclopédique n'ont d'égales que la rigueur scientifique ; Jean-François Hergott, Fabien Lepetit, Pascal D'Oliveira, Olivier Tcherbakoff et l'ensemble de l'équipe SLIC indispensable à l'excellent fonctionnement des lasers PLFA puis FAB1-10 que j'ai eu la chance d'utiliser ; Thierry Auguste pour ses nombreux calculs et les discussions de physique qui en suivirent ; Marc Billon, Michel Bougeard, Gilles Le Chevallier, Ismaël Vadillo-Torre et Georges Vigneron pour leur aide cruciale dans les dessins et modifications en tout genre de la manip ; Lionel Poisson, avec qui j'ai eu plaisir à presque refaire de la "vraie" chimie, pendant quelques semaines seulement ! Sylvie Jubera pour son aide dans tous les problèmes informatiques et en particulier lors de l'impression de mon manuscrit ; Caroline Lebe et Véronique Gereczy au secrétariat ; Philippe Martin directeur du LIDYL et garant de

cet environnement favorable.

Je remercie tous mes collègues du LIDYL avec qui j'ai eu la chance de travailler. En premier lieu Vincent Gruson qui a dû presque tout m'apprendre des harmoniques, de l'alignement d'un laser à la détection de photoélectrons en passant par l'analyse Matlab. Je garde de très bons souvenirs de nos moments en salle de manip, même en HNO, et une grande amitié pour toi. Ensuite par ordre chronologique Sébastien Weber, Margherita Turconi, Christina Alexandridi, Céline Chappuis, Antonin Borot, David Bresteau et Dominique Platzer. Merci également aux collègues avec qui je n'ai pas travaillé, mais avec qui j'ai apprécié passer des moments au labo et en dehors : Gustave Pariente, une belle rencontre ; Dominik Franz, Aura Gonzalez, Anna Golinelli.

Au cours de ma thèse, j'ai eu la chance d'effectuer de nombreuses collaborations nationales et internationales, avec dans l'ordre chronologique l'ISMO, le LCPMR (théoriciens et expérimentateurs), Charles Bourassin-Bouchet, l'Université d'état de l'Ohio, l'Université de Lund, l'Université Autonome de Madrid et le CELIA. Merci à toutes les personnes impliquées dans ces nombreux travaux. Quelques mots en particulier pour Danielle Dowek, une collaboration "en fil rouge" de ma thèse qui aura sans aucun doute des conséquences sur ma manière de faire de la recherche dans le futur. Pour Richard Taïeb également, sans qui je ne serais jamais venue au LIDYL ! Merci d'avoir été d'abord un suffisamment bon prof pour me donner envie de faire de la physique atto expérimentale (et non théorique !), puis un brillant collègue et un très bon camarade de conférence. A great "thank you" to Lou Di Mauro, who hosted me in is lab as one of his own students for three months. I learnt a lot from you, one of the pioneers in strong-field physics and attosecond science. Ces expériences en Ohio n'auraient pas été possibles sans Antoine Camper ; merci pour tout ce que tu m'as appris au labo jour et nuit, pour l'environnement de travail très favorable que tu sais créer, et pour ton amitié. Je remercie sincèrement Anne L'Huillier pour son accueil chaleureux à Lund, qui est un modèle de savoir, d'humilité et de gentillesse pour qui j'ai une profonde admiration. Enfin, je remercie Yann Mairesse avec qui j'ai eu la chance de collaborer à deux reprises : pour une manip qui n'a finalement pas marché à Saclay la toute première semaine de mon stage de M2 (j'étais alors une timide chimiste très impressionnée !), puis un peu par hasard à la fin de ma thèse. J'ai beaucoup apprécié les deux semaines très stimulantes que j'ai passées à Bordeaux. Tes qualités scientifiques et personnelles sont source d'inspiration.

Je souhaite remercier mes amis, avec qui j'ai toujours partagé d'excellents moments, y compris au cours de ma thèse : Jeanne, Emilie, Clément, Erwan, Sopalain, Rohan, Laszlo, Pianon, Paul, Nico, Thibaud, Lele, Sigo, Manu, Clémence, les forrozeiros... Merci à ma famille pour son soutien inconditionnel, et en particulier à mes parents et mon frère qui ont toujours approuvé mes choix bien qu'ils me fassent m'éloigner de la maison.

Enfin (avouez que c'est le paragraphe que vous attendiez !), les quatre années pas-

sées à Saclay n'auraient pas été les mêmes sans la présence de Romain. Tu me donnes l'envie d'être une scientifique et une personne meilleure. Je suis infiniment heureuse que notre "collaboration" continue, à Berkeley... puis ailleurs ?

BIBLIOGRAPHIE

Åberg T. *Theory of x-ray satellites*. Physical Review **156**, 35 (1967). [Cité page 2.]

Alexandridi C. Medea - how-to for beginners - time of flight electron spectrometer (cea). https ://www.youtube.com/watch ?v=hOyG84Gp9tw, (2015). [Cité pages 35 et 37.]

Allaria E, Diviacco B, Callegari C, Finetti P, Mahieu B, Viefhaus J, Zangrando M, Ninno G, Lambert G, Ferrari E, Buck J, Ilchen M, Vodungbo B, Mahne N, Svetina C, Spezzani C, Mitri S, Penco G, Trovó M, Fawley W, Rebernik P, Gauthier D, Grazioli C, Coreno M, Ressel B, Kivimäki A, Mazza T, Glaser L, Scholz F, Seltmann J, Gessler P, Grünert J, Fanis A, Meyer M, Knie A, Moeller S, Raimondi L, Capotondi F, Pedersoli E, Plekan O, Danailov M, Demidovich A, Nikolov I, Abrami A, Gautier J, Lüning J, Zeitoun P, et Giannessi L. *Control of the polarization of a Vacuum-Ultraviolet, High-Gain, Free-Electron laser*. Phys Rev X **4**, 041040 (2014). [Cité page 171.]

Antoine P, L'Huillier A, et Lewenstein M. *Attosecond pulse trains using high–order harmonics*. Phys. Rev. Lett. **77**, 1234–1237 (1996). [Cité pages 3 et 24.]

Antoine P, Carré B, L'Huillier A, et Leweinstein M. *Polarization of high-order harmonics*. Phys. Rev. A **55**, 1314–1324 (1997). [Cité pages 177, 178, 180, 187, 189, 190, et 214.]

Argenti L, Jiménez-Galán A, Caillat J, Taïeb R, Maquet A, et Martín F. *Control of photoemission delay in resonant two-photon transitions*. Phys. Rev. A **95** (2017). [Cité pages 51, 53, 79, et 81.]

Auger P. *Sur l'effet photoélectrique composé*. Journal de Physique et le Radium **6**, 205–208 (1925). [Cité pages 2 et 75.]

Augst S, Strickland D, Meyerhofer DD, Chin SL, et Eberly JH. *Tunneling ionization of noble gases in a high-intensity laser field*. Phys. Rev. Lett. **63**, 2212–2215 (1989). [Cité page 10.]

Ayuso D, Jiménez-Galán A, Morales F, Ivanov M, et Smirnova O. *Attosecond control of spin polarization in electron–ion recollision driven by intense tailored fields*. New Journal of Physics **19**, 073007 (2017). [Cité page 187.]

Balcou P, Salieres P, Budil K, Ditmire T, Perry M, et L'Huillier A. *High-order harmonic generation in rare gases : a new source in photoionization spectroscopy*. Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters **34**, 107–110 (1995). [Cité page 36.]

Balcou P, Sali'eres P, L'Huillier A, et Lewenstein M. *Generalized phase-matching conditions for high harmonics : The role of field-gradient forces*. Phys. Rev. A **55**, 3204–3210 (1997). [Cité pages 23 et 24.]

Barth I et Lein M. *Numerical verification of the theory of nonadiabatic tunnel ionization in strong circularly polarized laser fields*. J Phys B Atomic Mol Opt Phys **47**, 204016 (2014). [Cité page 195.]

Bauer D et Mulser P. *Exact field ionization rates in the barrier-suppression regime from numerical time-dependent schrödinger-equation calculations*. Physical Review A **59**, 569 (1999). [Cité page 10.]

Baykusheva D, Ahsan M, Lin N, et Wörner H. *Bicircular High-Harmonic spectroscopy reveals dynamical symmetries of atoms and molecules*. Phys Rev Lett **116** (2016). [Cité pages 186 et 202.]

Beaulieu S, Ferré A, Géneaux R, Canonge R, Descamps D, Fabre B, Fedorov N, Légaré F, Petit S, Ruchon T, Blanchet V, Mairesse Y, et Pons B. *Universality of photoelectron circular dichroism in the photoionization of chiral molecules*. New Journal of Physics **18**, 102002 (2016). [Cité page 223.]

Beaulieu S, Bloch E, Barreau L, Comby A, Descamps D, Géneaux R, Légaré F, Petit S, et Mairesse Y. *Phase-resolved two-dimensional spectroscopy of electronic wave packets by laser-induced XUV free induction decay*. Phys Rev A **95** (2017)a. [Cité page 142.]

Beaulieu S, Comby A, Clergerie A, Caillat J, Descamps D, Dudovich N, Fabre B, Géneaux R, Légaré F, Petit S, Pons B, Porat G, Ruchon T, Taïeb R, Blanchet V, et Mairesse Y. *Attosecond-resolved photoionization of chiral molecules*. Science **358**, 1288–1294 (2017)b. [Cité page 223.]

Beaurepaire E, Merle JC, Daunois A, et Bigot JY. *Ultrafast spin dynamics in ferromagnetic nickel*. Phys. Rev. Lett. **76**, 4250–4253 (1996). [Cité pages 4 et 171.]

Beck A, Neumark D, et Leone S. *Probing ultrafast dynamics with attosecond transient absorption*. Chem Phys Lett **624**, 119–130 (2015). [Cité pages 139 et 141.]

Bellini M, Lyngå C, Tozzi A, Gaarde MB, Hänsch TW, L'Huillier A, et Wahlström CG. *Temporal coherence of ultrashort high-order harmonic pulses*. Phys. Rev. Lett. **81**, 297–300 (1998). [Cité page 21.]

Bernhardt B, Beck AR, Li X, Warrick ER, Bell MJ, Haxton DJ, McCurdy CW, Neumark DM, et Leone SR. *High-spectral-resolution attosecond absorption spectroscopy of autoionization in xenon*. Phys. Rev. A **89**, 023408 (2014). [Cité page 141.]

Berrah N, Langer B, Bozek J, Gorczyca TW, Hemmers O, Lindle DW, et Toader O. *Angular-distribution parameters and r -matrix calculations of ar resonances*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **29**, 5351 (1996). [Cité pages 75 et 153.]

Beutler H. *über absorptionsserien von argon, krypton und xenon zu termen zwischen den beiden ionisierungsgrenzen* $^2p_3^{2/0}$ *und* $^2p_1^{2/0}$. Zeitschrift für Physik **93**, 177–196 (1935). [Cité pages 67 et 68.]

Biraud Y. *Les méthodes de déconvolution et leurs limitations fondamentales*. Revue de physique appliquée **11**, 203–214 (1976). [Cité page 112.]

Bonzel HP et Kleint C. *On the history of photoemission*. Progress in surface science **49**, 107–153 (1995). [Cité page 1.]

Born M et Wolf E. *Principles of Optics (Sixth Edition)*. Cambridge University Press (1980). [Cité pages 5, 173, et 174.]

Bourassin-Bouchet C et al. *Quantum state tomography of photoelectron wavepackets for the temporal metrology of attosecond xuv pulses*. en préparation (2017). [Cité page 225.]

Bourassin-Bouchet C et Couprie ME. *Partially coherent ultrafast spectrography*. Nature communications **6** (2015). [Cité page 225.]

Bourassin-Bouchet C, Diveki Z, De Rossi S, English E, Meltchakov E, Gobert O, Guénot D, Carre B, Delmotte F, Salières P, et Ruchon T. *Control of the attosecond synchronization of xuv radiation with phase-optimized mirrors*. Optics express **19**, 3809–3817 (2011). [Cité page 19.]

Böwering N, Lischke T, Schmidtke B, Müller N, Khalil T, et Heinzmann U. *Asymmetry in photoelectron emission from chiral molecules induced by circularly polarized light*. Phys. Rev. Lett. **86**, 1187–1190 (2001). [Cité pages 4 et 171.]

Boyd R. *Nonlinear Optics, Third edition*. Academic Press (2008). [Cité page 31.]

Budil K, Salières P, Anne L, Ditmire T, et Perry M. *Influence of ellipticity on harmonic generation*. Physical Review A **48**, R3437 (1993). [Cité pages 176 et 177.]

Caillat J et Taïeb R. *Gruson meets kaldun*. Communication Privée (2017). [Cité page 134.]

Caillat J, Maquet A, Haessler S, Fabre B, Ruchon T, Salières P, Mairesse Y, et Taïeb R. *Attosecond resolved electron release in Two-Color Near-Threshold photoionization ofN2*. Phys. Rev. Lett. **106** (2011). [Cité page 65.]

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, et Nisoli M. *Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses*. Science **346**, 336–339 (2014). [Cité page 3.]

Camper A. *Multidimensionnal Phase Spectroscopy of the Attosecond Molecular Emission*. Theses, Université Paris Sud - Paris XI, (2014). URL `https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01100464`. [Cité pages 30 et 180.]

Canton-Rogan SE, Wills AA, Gorczyca TW, Wiedenhoeft M, Nayandin O, Liu CN, et Berrah N. *Mirroring doubly excited resonances in argon*. Phys. Rev. Lett. **85**, 3113–3116 (2000). [Cité pages 162 et 167.]

Carette T, Dahlström JM, Argenti L, et Lindroth E. *Multiconfigurational hartree-fock close-coupling ansatz : Application to the argon photoionization cross section and delays*. Phys. Rev. A **87**, 023420 (2013). [Cité page 62.]

Chan WF, Cooper G, Guo X, Burton GR, et 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**, 149–171 (1992). [Cité pages 40 et 156.]

Chen C, Tao Z, Carlos H, Matyba P, Carr A, Knut R, Kfir O, Zusin D, Gentry C, Grychtol P, Cohen O, Plaja L, Becker A, Agnieszka J, Kapteyn H, et Murnane M. *Tomographic reconstruction of circularly polarized high-harmonic fields : 3D attosecond metrology*. Science Advances **2**, e1501333 (2016). [Cité page 202.]

Chen MC, Arpin P, Popmintchev T, Gerrity M, Zhang B, Seaberg M, Popmintchev D, Murnane MM, et Kapteyn HC. *Bright, coherent, ultrafast soft x-ray harmonics spanning the water window from a tabletop light source*. Phys. Rev. Lett. **105**, 173901 (2010). [Cité pages 13 et 25.]

Chen S, Wu M, Gaarde MB, et Schafer KJ. *Laser-imposed phase in resonant absorption of an isolated attosecond pulse*. Phys. Rev. A **88**, 033409 (2013). [Cité page 141.]

Chirla R. *Attosecond Pulse Generation and Characterization*. PhD thesis, The Ohio State University, (2011). Thèse de doctorat dirigée par Louis F. Di Mauro. [Cité pages 4 et 91.]

Chu WC et Lin CD. *Theory of ultrafast autoionization dynamics of fano resonances*. Phys. Rev. A **82**, 053415 (2010). [Cité pages 134, 135, 140, et 141.]

Chu WC et Lin CD. *Absorption and emission of single attosecond light pulses in an autoionizing gaseous medium dressed by a time-delayed control field*. Phys. Rev. A **87**, 013415 (2013). [Cité page 141.]

Clark CW. *Obituary : Ugo fano (1912–2001)*. Nature **410**, 164–164 (2001). [Cité page 67.]

Codling K, West J, Parr A, et Dehmer J. *Measurement of beta values and branching ratios in the region of the 3s3p64p 1P10 resonance in ar and the 5s5p66p 1P10 resonance in xe*. Journal of Physics B : Atomic Molecular and Optical Physics (1980). [Cité page 167.]

Cohen-Tannoudji C, Diu B, et Laloë F. *Mécanique quantique II*. Hermann (1973). [Cité pages 47, 50, et 54.]

Comby A, Beaulieu S, Boggio-Pasqua M, Descamps D, Légaré F, Nahon L, Petit S, Pons B, Fabre B, Mairesse Y, et Blanchet V. *Relaxation dynamics in photoexcited chiral molecules studied by time-resolved photoelectron circular dichroism : Toward chiral femtochemistry*. The journal of physical chemistry letters **7**, 4514–4519 (2016). [Cité pages 4 et 171.]

Constant E, Garzella D, Breger P, Mével E, Dorrer C, Le Blanc C, Salin F, et Agostini P. *Optimizing high harmonic generation in absorbing gases : Model and experiment*. Phys. Rev. Lett. **82**, 1668–1671 (1999). [Cité page 22.]

Cooper JW. *Photoionization from outer atomic subshells. a model study*. Phys. Rev. **128**, 681–693 (1962). [Cité pages 99 et 156.]

Cooper JW, Fano U, et Prats F. *Classification of two-electron excitation levels of helium*. Phys. Rev. Lett. **10**, 518–521 (1963). [Cité page 87.]

Corkum PB. *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*. Phys. Rev. Lett. **71**, 1994–1997 (1993). [Cité page 9.]

Cryan JP, Bucksbaum PH, et Coffee RN. *Field-free alignment in repetitively kicked nitrogen gas*. Phys. Rev. A **80**, 063412 (2009). [Cité page 180.]

CXRO. Cxro x-ray database - the index of refraction for a compound material. `http://henke.lbl.gov/optical_constants/getdb2.html`, (2017). Consulté le 19 Oct 2017. [Cité pages 23 et 39.]

Dahlström JM, L'Huillier A, et Maquet A. *Introduction to attosecond delays in photoionization*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **45**, 183001 (2012). [Cité pages 52 et 53.]

Dahlström J et Lindroth E. *Study of attosecond delays using perturbation diagrams and exterior complex scaling*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **47**, 124012 (2014). [Cité page 62.]

Dahlström JM, Carette T, et Lindroth E. *Diagrammatic approach to attosecond delays in photoionization*. Phys. Rev. A **86**, 061402 (2012). [Cité page 60.]

Dahlström JM, Guénot D, Klünder K, Gisselbrecht M, Mauritsson J, L'Huillier A, Maquet A, et Taïeb R. *Theory of attosecond delays in laser-assisted photoionization*. Chemical Physics **414**, 53–64 (2013). [Cité pages 54, 56, et 58.]

Denise Caldwell C, Whitfield S, et Krause M. *Manifestation of spin-orbit interactions in photoemission from free atoms*. Molecular Physics **98**, 1075–1082 (2000). [Cité pages 162 et 167.]

Dinu LC, Muller HG, Kazamias S, Mullot G, Augé F, Balcou P, Paul PM, Kovačev M, Breger P, et Agostini P. *Measurement of the subcycle timing of attosecond xuv bursts in high-harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **91**, 063901 (2003). [Cité page 41.]

Domke M, Schulz K, Remmers G, Kaindl G, et Wintgen D. *High-resolution study of 1 p o double-excitation states in helium*. Phys. Rev. A (1996). [Cité pages 75, 87, 88, et 90.]

Dowek D et Lucchese R. Photoionization dynamics : photoemission in the molecular frame of small molecules ionized by linearly and elliptically polarized light. In *Dynamical Processes in Atomic and Molecular Physics*, pages 57–95. Bentham Science Publishers, (2012). [Cité pages 5, 203, et 204.]

Dowek D, Pérez-Torres JF, Picard YJ, Billaud P, Elkharrat C, Houver JC, Sanz-Vicario JL, et Martín F. *Circular dichroism in photoionization of* h_2. Phys. Rev. Lett. **104**, 233003 (2010). [Cité pages 4 et 171.]

Drescher M, Hentschel M, Kienberger R, Uiberacker M, Yakovlev V, Scrinzi A, Westerwalbesloh T, Kleineberg U, Heinzmann U, et Krausz F. *Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy*. Nature **419**, 803 (2002). [Cité page 75.]

Eckart S, Richter M, Kunitski M, Hartung A, Rist J, Henrichs K, Schlott N, Kang H, Bauer T, Sann H, Schmidt L, Schöffler M, Jahnke T, et Dörner R. *Nonsequential double ionization by counterrotating circularly polarized Two-Color laser fields*. Phys Rev Lett **117** (2016). [Cité page 186.]

Eichmann H, Egbert A, Nolte S, et Momma C. *Polarization-dependent high-order two-color mixing*. Physical Review A (1995). [Cité pages 5, 183, et 185.]

Einstein A. *Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt*. Annalen der physik **322**, 132–148 (1905). [Cité pages 1 et 45.]

Eisebitt S, Luning J, Schlotter WF, Lorgen M, et al. *Lensless imaging of magnetic nanostructures by x-ray spectro-holography*. Nature **432**, 885–8 (2004). [Cité pages 4 et 171.]

Eisenbud L. *The formal properties of nuclear collisions*. Thèses, Princeton University, (1948). [Cité pages 1 et 52.]

Fan T, Grychtol P, Knut R, Carlos H, Hickstein DD, Zusin D, Gentry C, Dollar FJ, Mancuso CA, Hogle CW, Kfir O, Legut D, Carva K, Ellis JL, Dorney KM, Chen C, Shpyrko OG, Fullerton EE, Cohen O, Oppeneer PM, Milošević DB, Becker A, A JA, Popmintchev T, Murnane MM, et Kapteyn HC. *Bright circularly polarized soft x-ray high harmonics for x-ray magnetic circular dichroism*. PNAS **112**, 14206–14211 (2015). [Cité pages 185, 189, 199, et 201.]

Fano U. *Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d'arco*. Il Nuovo Cimento (1924-1942) **12**, 154–161 (1935). [Cité page 67.]

Fano U. *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*. Phys. Rev. **124**, 1866–1878 (1961). [Cité pages 2, 67, 68, et 70.]

Fano U. *Propensity rules : An analytical approach*. Phys. Rev. A **32**, 617–618 (1985). [Cité page 54.]

Fano U et Cooper JW. *Line profiles in the far-uv absorption spectra of the rare gases*. Phys. Rev. **137**, A1364–A1379 (1965). [Cité page 75.]

Farkas G et Tóth C. *Proposal for attosecond light pulse generation using laser induced multiple-harmonic conversion processes in rare gases*. Physics Letters A **168**, 447–450 (1992). [Cité pages 2 et 17.]

Feit M, Fleck J, et Steiger A. *Solution of the schrödinger equation by a spectral method*. Journal of Computational Physics **47**, 412 – 433 (1982). [Cité page 190.]

Ferray M, L'Huillier A, Li X, Lompre L, Mainfray G, et Manus C. *Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **21**, L31 (1988). [Cité page 2.]

Ferré A, Boguslavskiy A, Dagan M, Blanchet V, Bruner B, Burgy F, Camper A, Descamps D, Fabre B, Fedorov N, Gaudin J, Geoffroy J, Mikosch J, Patchkovskii S, Petit S, Ruchon T, Soifer H, Staedter D, Wilkinson I, Stolow A, Dudovich N, et Mairesse Y. *Multi-channel electronic and vibrational dynamics in polyatomic resonant high-order harmonic generation*. Nature communications **6**, ncomms6952 (2015)a. [Cité page 180.]

Ferré A, Handschin C, Dumergue M, Burgy F, Comby A, Descamps D, Fabre B, Garcia G, Géneaux R, Merceron L, Mével E, Nahon L, Petit S, Pons B, Staedter D, Weber S, Ruchon R, Blanchet V, et Mairesse Y. *A table-top ultrashort light source in the extreme ultraviolet for circular dichroism experiments*. Nature Photonics **9**, 93–98 (2015)b. [Cité pages 5, 180, 181, et 182.]

Fleischer A, Kfir O, Diskin T, Sidorenko P, et Cohen O. *Spin angular momentum and tunable polarization in high-harmonic generation*. Nat Photonics **8**, 543–549 (2014). [Cité pages 185, 186, 199, 214, et 216.]

Fleischhauer M, Imamoglu A, et Marangos JP. *Electromagnetically induced transparency : Optics in coherent media*. Rev. Mod. Phys. **77**, 633–673 (2005). [Cité page 126.]

Friedrich H. *Theoretical Atomic Physics*. Springer-Verlag (1991). [Cité pages 50 et 52.]

Gaarde MB et Schafer KJ. *Quantum path distributions for high-order harmonics in rare gas atoms*. Phys. Rev. A **65**, 031406 (2002). [Cité pages 27 et 193.]

Gaillac R, Vacher M, Maquet A, Taïeb R, et Caillat J. *Attosecond photoemission dynamics encoded in real-valued continuum wave functions*. Phys. Rev. A **93**, 013410 (2016). [Cité page 54.]

Ganeev RA, Suzuki M, Baba M, Kuroda H, et Ozaki T. *Strong resonance enhancement of a single harmonic generated in the extreme ultraviolet range*. Optics letters **31**, 1699–1701 (2006). [Cité page 224.]

Gaumnitz T, Jain A, Pertot Y, Huppert M, Jordan I, Ardana-Lamas F, et Wörner HJ. *Streaking of 43-attosecond soft-x-ray pulses generated by a passively cep-stable mid-infrared driver*. Optics Express **25**, 27506–27518 (2017). [Cité page 19.]

Géneaux R. *Le moment angulaire de la lumière en génération d'harmoniques d'ordre élevé*. Theses, Université Paris-Saclay, (2016). URL `https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01469506`. Thèse de doctorat dirigée par Carré, Bertrand et Ruchon, Thierry. Spécialité Lasers, molécules, rayonnement atmosphérique. [Cité page 178.]

Gilbertson S, Chini M, Feng X, Khan S, Wu Y, et Chang Z. *Monitoring and controlling the electron dynamics in helium with isolated attosecond pulses*. Phys. Rev. Lett. **105** (2010). [Cité page 76.]

Goulielmakis E, Uiberacker M, Kienberger R, Baltuska A, Yakovlev V, Scrinzi A, Westerwalbesloh T, Kleineberg U, Heinzmann U, Drescher M, et Krausz F. *Direct measurement of light waves*. Science **305**, 1267 (2004). [Cité page 54.]

Goulielmakis E, Loh ZH, Wirth A, Santra R, Rohringer N, Yakovlev VS, Zherebtsov S, Pfeifer T, Azzeer AM, Kling MF, Leone ST, et Krausz F. *Real-time observation of valence electron motion*. Nature **466**, 739–743 (2010). [Cité page 3.]

Gruson V. *Polarimétrie Harmonique et Spectroscopie de Photoionisation Attoseconde*. PhD thesis, Université Paris Saclay, (2015). URL `http://www.theses.fr/2015SACLS227`. Thèse de doctorat dirigée par Salières, Pascal. Spécialité Lasers, molécules, rayonnement atmosphérique. [Cité pages 93, 175, 180, 182, 187, 207, et 223.]

Gruson V, Barreau L, Jiménez-Galan Á, Risoud F, Caillat J, Maquet A, Carré B, Lepetit F, Hergott JF, Ruchon T, Argenti L, Taïeb R, Martín F, et Salières P. *Attosecond dynamics through a fano resonance : Monitoring the birth of a photoelectron*. Science **354**, 734–738 (2016). [Cité pages 104, 133, et 141.]

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, et Kheifets AS. *Photoemission-time-delay measurements and calculations close to the 3s-ionization-cross-section minimum in argon*. Phys. Rev. A **85**, 053424 (2012). [Cité pages 53, 61, et 62.]

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, et Dahlström JM. *Measurements of relative photoemission time delays in noble gas atoms*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **47**, 245602 (2014). [Cité pages 4 et 62.]

Gustafsson E, Ruchon T, Swoboda M, Remetter T, Pourtal E, López-Martens R, Balcou P, et L'Huillier A. *Broadband attosecond pulse shaping*. Opt. Lett. **32**, 1353–1355 (2007). [Cité page 19.]

Haessler S, Fabre B, Higuet J, Caillat J, Ruchon T, Breger P, Carré B, Constant E, Maquet A, Mével E, Salières P, Taïeb R, et Mairesse Y. *Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen*. Phys. Rev. A **80** (2009). [Cité pages 4, 64, et 65.]

Haessler S, Strelkov V, Bom LE, Khokhlova M, Gobert O, Hergott JF, Lepetit F, Perdrix M, Ozaki T, et Salières P. *Phase distortions of attosecond pulses produced by resonance-enhanced high harmonic generation*. New Journal of Physics **15**, 013051 (2013). [Cité page 224.]

Harris S, Macklin J, et Hänsch T. *Atomic scale temporal structure inherent to high-order harmonic generation*. Optics communications **100**, 487–490 (1993). [Cité pages 2 et 17.]

Henke BL, Gullikson EM, et Davis JC. *X-ray interactions : photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at e= 50-30,000 ev, z= 1-92*. Atomic data and nuclear data tables **54**, 181–342 (1993). [Cité page 23.]

Hentschel M, Kienberger R, Spielmann C, Reider GA, Milosevic N, Brabec T, Corkum P, Heinzmann U, Drescher M, et Krausz F. *Attosecond metrology*. Nature **414**, 509–513 (2001). [Cité page 3.]

Hergott JF. *Optimisation de la génération d'harmoniques d'ordre élevé et application à l'interférométrie UVX résolue en temps*. PhD thesis, Université Paris XI, (2001). [Cité page 23.]

Hertz H. *Ueber einen einfluss des ultravioletten lichtes auf die electrische entladung*. Annalen der Physik **267**, 983–1000 (1887). [Cité page 1.]

Heuser S, Jiménez Galán A, Cirelli C, Marante C, Sabbar M, Boge R, Lucchini M, Gallmann L, Ivanov I, Kheifets AS, Dahlström JM, Lindroth E, Argenti L, Martín F, et Keller U. *Angular dependence of photoemission time delay in helium*. Phys. Rev. A **94**, 063409 (2016). [Cité page 222.]

Heyl C. *Scaling and gating attosecond pulse generation*. PhD thesis, Lund University, (2014). URL `https://lup.lub.lu.se/search/ws/files/3028441/4937902.pdf`. [Cité page 22.]

Hockett P. *Angle-resolved rabbitt : theory and numerics*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **50**, 154002 (2017). [Cité pages 166 et 222.]

Hockett P, Frumker E, Villeneuve DM, et Corkum PB. *Time delay in molecular photoionization*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **49**, 095602 (2016). [Cité page 222.]

Huppert M, Jordan I, Baykusheva D, von Conta A, et Wörner HJ. *Attosecond delays in molecular photoionization*. Phys. Rev. Lett. **117**, 093001 (2016). [Cité pages 4 et 222.]

Iaconis C et Walmsley IA. *Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses*. Optics Letters **23**, 792–794 (1998). [Cité page 3.]

Iida Y, Carnovale F, Daviel S, et Brion C. *Absolute oscillator strengths for photoabsorption and the molecular and dissociative photoionization of nitric oxide*. Chemical physics **105**, 211–225 (1986). [Cité page 209.]

Isinger M, Squibb RJ, Busto D, Zhong S, Harth A, Kroon D, Nandi S, Arnold CL, Miranda M, Dahlström JM, Lindroth E, Feifel R, Gisselbrecht M, et L'Huillier A. *Photoionization in the time and frequency domain*. Science **358**, 893–896 (2017). [Cité pages 60, 167, et 224.]

Jahnke T, Weber T, Landers AL, Knapp A, Schössler S, Nickles J, Kammer S, Jagutzki O, Schmidt L, Czasch A, Osipov T, Arenholz E, Young AT, Díez Muiño R, Rolles D, García de Abajo FJ, Fadley CS, Van Hove MA, Semenov SK, Cherepkov NA, Rösch J, Prior MH, Schmidt-Böcking H, Cocke CL, et Dörner R. *Circular dichroism in K-shell ionization from fixed-in-space co and N_2 molecules*. Phys. Rev. Lett. **88**, 073002 (2002). [Cité pages 4 et 171.]

Jiménez-Galán A, Argenti L, et Martín F. *Modulation of attosecond beating in resonant two-photon ionization*. Phys. Rev. Lett. **113**, 263001 (2014). [Cité pages 79, 143, et 149.]

Jiménez-Galán Á, Martín F, et Argenti L. *Two-photon finite-pulse model for resonant transitions in attosecond experiments*. Phys. Rev. A **93** (2016). [Cité pages 72, 79, 80, 82, 91, 101, 112, 114, 149, 154, et 159.]

Jiménez-Galán Á, Zhavoronkov N, Schloz M, Morales F, et Ivanov M. *Time-resolved high harmonic spectroscopy of dynamical symmetry breaking in bi-circular laser fields*. arXiv preprint arXiv :1707.05590 (2017). [Cité page 202.]

Jordan I, Huppert M, Pabst S, Kheifets A, Baykusheva D, et Wörner H. *Spin-orbit delays in photoemission*. Phys. Rev. A **95** (2017). [Cité pages 62, 63, 153, 161, et 167.]

Kaldun A. *Fano Resonances in the Time Domain - understanding and controlling the absorption and emission of light*. PhD thesis, University of Heidelberg, (2014). URL `http://www.ub.uni-heidelberg.de/archiv/16775`. Thèse de doctorat dirigée par Thomas Pfeifer. [Cité pages 134 et 142.]

Kaldun A, Blättermann A, Stooß V, Donsa S, Wei H, Pazourek R, Nagele S, Ott C, Lin CD, Burgdörfer J, et Pfeifer T. *Observing the ultrafast buildup of a fano resonance in the time domain*. Science **354**, 738–741 (2016). [Cité pages 133, 134, 136, 138, et 141.]

Kazamias S, Daboussi S, Guilbaud O, Cassou K, Ros D, Cros B, et Maynard G. *Pressure-induced phase matching in high-order harmonic generation*. Physical Review A **83**, 063405 (2011). [Cité page 24.]

Keldysh L et al. *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Sov. Phys. JETP **20**, 1307–1314 (1965). [Cité page 10.]

Kfir O, Grychtol P, Turgut E, Knut R, Zusin D, Popmintchev D, Popmintchev T, Nembach H, Shaw J, Fleischer A, Kapteyn H, Murnane M, et Cohen O. *Generation of bright phase-matched circularly-polarized extreme ultraviolet high harmonics*. Nat Photonics **9**, 99–105 (2015). [Cité pages 185, 186, 189, et 210.]

Kfir O, Bordo E, Haham GI, Lahav O, Fleischer A, et Cohen O. *In-line production of a bi-circular field for generation of helically polarized high-order harmonics*. Applied Physics Letters **108**, 211106 (2016). [Cité page 202.]

Kheifets AS. *Time delay in valence-shell photoionization of noble-gas atoms*. Phys. Rev. A **87**, 063404 (2013). [Cité pages 60 et 62.]

Kienberger R, Goulielmakis E, Uiberacker M, Baltuska A, Yakovlev V, Bammer F, Scrinzi A, Westerwalbesloh T, Kleineberg U, Heinzmann U, Drescher M, et Krausz F. *Atomic transient recorder*. Nature **427**, 817–821 (2004). [Cité page 54.]

Klünder K, Dahlström JM, Gisselbrecht M, Fordell T, Swoboda M, Guénot D, Johnsson P, Caillat J, Mauritsson J, Maquet A, Taïeb R, et L'Huillier A. *Probing single-photon ionization on the attosecond time scale*. Phys. Rev. Lett. **106**, 143002 (2011). [Cité pages 1, 4, 60, et 61.]

Kossmann H, Krassig B, et Schmidt V. *New determination of beutler-fano parameters for the 3s3p 1p1 resonance in helium*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **21**, 1489 (1988). [Cité page 87.]

Kotur M, Guénot D, Jiménez-Galán Á, Kroon D, Larsen E, Louisy M, Bengtsson S, Miranda M, Mauritsson J, Arnold C, Canton S, Gisselbrecht M, Carette T, Dahlström J, Lindroth E, Maquet A, Argenti L, Martín F, et L'Huillier A. *Spectral phase measurement of a fano resonance using tunable attosecond pulses*. Nat. Commun. **7**, 10566 (2016). [Cité pages 4, 65, 91, 154, 155, 159, 163, et 166.]

Krause JL, Schafer KJ, et Kulander KC. *High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime*. Phys. Rev. Lett. **68**, 3535–3538 (1992). [Cité page 11.]

Kroon D, Guénot D, Kotur M, Balogh E, Larsen EW, Heyl CM, Miranda M, Gisselbrecht M, Mauritsson J, Johnsson P, Varjú K, L'Huillier A, et Arnold CL. *Attosecond pulse walk-off in high-order harmonic generation*. Opt. Lett. **39**, 2218–2221 (2014). [Cité page 39.]

Kruit P et Read F. *Magnetic field paralleliser for 2π electron-spectrometer and electron-image magnifier*. Journal of Physics E : Scientific Instruments **16**, 313 (1983). [Cité page 35.]

Lafosse A, Lebech M, Brenot JC, Guyon PM, Jagutzki O, Spielberger L, Vervloet M, Houver JC, et 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). [Cité pages 203 et 208.]

Landau L et Lifshitz E. *Quantum Mechanics : Nonrelativistic Theory, 3rd edition*. Pergamon (1965). [Cité page 53.]

Le AT, Lucchese RR, Tonzani S, Morishita T, et Lin CD. *Quantitative rescattering theory for high-order harmonic generation from molecules*. Phys. Rev. A **80**, 013401 (2009). [Cité page 180.]

Lebech M, Houver JC, Lafosse A, Dowek D, Alcaraz C, Nahon L, et 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). [Cité pages 5, 203, 205, et 208.]

Lenard P. *Ueber die lichtelektrische wirkung*. Annalen der Physik **313**, 149–198 (1902). [Cité page 1.]

Lewenstein M, Balcou P, Ivanov MY, L'Huillier A, et Corkum PB. *Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields*. Phys. Rev. A **49**, 2117–2132 (1994). [Cité page 14.]

Liao C, Sandhu A, Camp S, Schafer KJ, et Gaarde MB. *Beyond the Single-Atom response in absorption line shapes : Probing a dense, Laser-Dressed helium gas with attosecond pulse trains*. Phys Rev Lett **114**, 143002 (2015). [Cité page 142.]

Liao CT, Sandhu A, Camp S, Schafer KJ, et Gaarde MB. *Attosecond transient absorption in dense gases : Exploring the interplay between resonant pulse propagation and laser-induced line-shape control*. Phys. Rev. A **93**, 033405 (2016). [Cité page 142.]

López-Martens R, Varjú K, Johnsson P, Mauritsson J, Mairesse Y, Salières P, Gaarde MB, Schafer KJ, Persson A, Svanberg S, Wahlström CG, et L'Huillier A. *Amplitude and phase control of attosecond light pulses*. Phys. Rev. Lett. **94**, 033001 (2005). [Cité pages 19 et 39.]

Lucchese RR, Lafosse A, Brenot JC, Guyon PM, Houver JC, Lebech M, Raseev G, et Dowek D. *Polar and azimuthal dependence of the molecular frame photoelectron angular distributions of spatially oriented linear molecules*. Phys. Rev. A **65**, 020702 (2002). [Cité page 204.]

Lutman A, James M, Ilchen M, Lindahl A, Buck J, Coffee R, Dakovski G, Dammann L, Ding Y, Dürr H, Glaser L, Grünert J, Hartmann G, Hartmann N, Higley D, Hirsch K, Levashov Y, Marinelli A, Maxwell T, Mitra A, Moeller S, Osipov T, Peters F, Planas M, Shevchuk I, Schlotter W, Scholz F, Seltmann J, Viefhaus J, Walter P, Wolf Z, Huang Z, et Nuhn H. *Polarization control in an x-ray free-electron laser*. Nat Photonics **10**, 468–472 (2016). [Cité page 171.]

Madden RP et Codling K. *New autoionizing atomic energy levels in he, ne, and ar*. Phys. Rev. Lett. **10**, 516–518 (1963). [Cité page 87.]

Madden RP et Codling K. *Two-electron excitation states in helium*. Astrophysical Journal **141**, 364 (1965). [Cité pages 68 et 87.]

Mairesse Y. *Génération et caractérisation d'impulsions attosecondes*. PhD thesis, Université Paris XI, (2005). URL `https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011620`. [Cité pages 18, 26, et 39.]

Mairesse Y, de Bohan A, Frasinski LJ, Merdji H, Dinu LC, Monchicourt P, Breger P, Kovačev M, Taïeb R, Carré B, Muller HG, Agostini P, et Salières P. *Attosecond synchronization of high-harmonic soft x-rays*. Science **302**, 1540–1543 (2003). [Cité pages 18, 38, et 39.]

Mairesse Y, de Bohan A, Frasinski LJ, Merdji H, Dinu LC, Monchicourt P, Breger P, Kovačev M, Auguste T, Carré B, Muller HG, Agostini P, et Salières P. *Optimization of attosecond pulse generation*. Phys. Rev. Lett. **93**, 163901 (2004). [Cité pages 18 et 19.]

Mairesse Y, Higuet J, Dudovich N, Shafir D, Fabre B, Mével E, Constant E, Patchkovskii S, Walters Z, Ivanov MY, et Smirnova O. *High harmonic spectroscopy of multichannel dynamics in strong-field ionization*. Phys. Rev. Lett. **104**, 213601 (2010). [Cité pages 5 et 179.]

Mancuso C, Dorney K, Hickstein D, Chaloupka J, Ellis J, Dollar F, Knut R, Grychtol P, Zusin D, Gentry C, Gopalakrishnan M, Kapteyn H, et Murnane M. *Controlling nonsequential double ionization in Two-Color circularly polarized femtosecond laser fields*. Phys Rev Lett **117** (2016)a. [Cité page 186.]

Mancuso C, Hickstein D, Dorney K, Ellis J, Hasović E, Knut R, Grychtol P, Gentry C, Gopalakrishnan M, Zusin D, Dollar F, Tong X, Milošević D, Becker W, Kapteyn H, et Murnane M. *Controlling electron-ion rescattering in two-color circularly polarized femtosecond laser fields*. Phys Rev A **93** (2016)b. [Cité page 186.]

Maquet A. *Notes sur fano phys. rev. 124, 1866 (1961)*. Communication Privée (2015). [Cité page 68.]

Maquet A et Taïeb R. *Two-colour IR+XUV spectroscopies : the soft-photon approximation*. Journal of Modern Optics **54**, 1847–1857 (2007). [Cité page 100.]

Marante C, Klinker M, Corral I, Gonzalez-Vazquez J, Argenti L, et Martín F. *Hybrid-basis close-coupling interface to quantum chemistry packages for the treatment of ionization problems*. Journal of chemical theory and computation **13**, 499–514 (2017)a. [Cité page 149.]

Marante C, Klinker M, Kjellsson T, Lindroth E, González-Vázquez J, Argenti L, et Martín F. *Photoionization using the xchem approach : Total and partial cross sections of ne and resonance parameters above the* $2s^2 2p^5$ *threshold*. Phys. Rev. A **96**, 022507 (2017)b. [Cité pages 149 et 151.]

Mauritsson J, Gaarde MB, et Schafer KJ. *Accessing properties of electron wave packets generated by attosecond pulse trains through time-dependent calculations*. Phys. Rev. A **72**, 013401 (2005). [Cité page 156.]

McNaught AD et Wilkinson A. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). [Cité page 106.]

McPherson A, Gibson G, Jara H, Johann U, Luk TS, McIntyre I, Boyer K, et Rhodes CK. *Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases*. JOSA B **4**, 595–601 (1987). [Cité page 2.]

Medišauskas L, Wragg J, Hart H, et Ivanov M. *Generating isolated elliptically polarized attosecond pulses using bichromatic counterrotating circularly polarized laser fields*. Phys Rev Lett **115** (2015). [Cité pages 187, 191, et 195.]

Milošević D. *Circularly polarized high harmonics generated by a bicircular field from inert atomic gases in the p state : A tool for exploring chirality-sensitive processes*. Physical Review A **92** (2015). [Cité page 187.]

Milošević D et Becker W. *Attosecond pulse trains with unusual nonlinear polarization*. Physical Review A (2000). [Cité page 184.]

Milošević D, Becker W, et Kopold R. *Generation of circularly polarized high-order harmonics by two-color coplanar field mixing*. Physical Review A (2000). [Cité pages 184, 185, 186, 192, 195, 199, et 201.]

Miroshnichenko A, Flach S, et Kivshar Y. *Fano resonances in nanoscale structures*. Reviews of Modern Physics (2010). [Cité page 67.]

Möbus B, Magel B, Schartner KH, Langer B, Becker U, Wildberger M, et Schmoranzer H. *Measurements of absolute ar 3s photoionization cross sections*. Phys. Rev. A **47**, 3888–3893 (1993). [Cité page 61.]

Moore CE. *Ce moore atomic energy levels, 1 (1949)*. Atomic energy levels **1**, 212 (1949). [Cité page 153.]

Moore LR, Lysaght MA, Parker JS, van der Hart HW, et Taylor KT. *Time delay between photoemission from the* $2p$ *and* $2s$ *subshells of neon*. Phys. Rev. A **84**, 061404 (2011). [Cité page 60.]

Morgan HD et Ederer DL. *Photoionization cross section of helium for photon energies 59-67 ev : The* $(sp,2n+)^1 p^o$ *rydberg series of autoionizing resonances*. Phys. Rev. A **29**, 1901–1906 (1984). [Cité page 87.]

Morlens AS, Balcou P, Zeitoun P, Valentin C, Laude V, et Kazamias S. *Compression of attosecond harmonic pulses by extreme-ultraviolet chirped mirrors*. Optics letters **30**, 1554–1556 (2005). [Cité page 19.]

Muller H. *Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions*. Applied Physics B **74**, s17–s21 (2002). [Cité pages 3, 38, et 54.]

Nahon L, de Oliveira N, Garcia GA, Gil JF, Pilette B, Marcouillé O, Lagarde B, et 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). [Cité pages 5, 171, et 205.]

Neufeld O, Podolsky D, et Cohen O. *Symmetries and selection rules in high harmonic generation and other floquet systems*. arXiv preprint arXiv :1706.01087 (2017). [Cité page 184.]

Nisoli M, Silvestri SD, et Svelto O. *Generation of high energy 10 fs pulses by a new pulse compression technique*. Applied Physics Letters **68**, 2793–2795 (1996). [Cité page 3.]

Oksenhendler T, Kaplan D, Tournois P, Greetham G, et Estable F. *Intracavity acousto-optic programmable gain control for ultra-wide-band regenerative amplifiers*. Applied Physics B : Lasers and Optics **83**, 491–494 (2006). [Cité page 34.]

Ossiander M, Siegrist F, Shirvanyan V, Pazourek R, Sommer A, Latka T, Guggenmos A, Nagele S, Feist J, Burgdörfer J, Kienberger R, et Schultze M. *Attosecond correlation dynamics*. Nature Physics **13**, 280–285 (2017). [Cité page 3.]

Ott C, Kaldun A, Raith P, Meyer K, Laux M, Evers J, Keitel CH, Greene CH, et Pfeifer T. *Lorentz meets fano in spectral line shapes : A universal phase and its laser control*. Science **340**, 716–720 (2013). [Cité pages 126, 127, 137, et 141.]

Ott C, Kaldun A, Argenti L, Raith P, Meyer K, Laux M, Zhang Y, Blättermann A, Hagstotz S, Ding T, et al. *Reconstruction and control of a time-dependent two-electron wave packet*. Nature **516**, 374–378 (2014). [Cité pages 121 et 143.]

Pabst S, Sytcheva A, Moulet A, Wirth A, Goulielmakis E, et Santra R. *Theory of attosecond transient-absorption spectroscopy of krypton for overlapping pump and probe pulses*. Phys. Rev. A **86**, 063411 (2012). [Cité page 141.]

Palatchi C, Dahlström JM, Kheifets A, Ivanov I, Canaday D, Agostini P, et DiMauro L. *Atomic delay in helium, neon, argon and krypton*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **47**, 245003 (2014). [Cité pages 4 et 62.]

Pasteur L. *Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et les sens de la polarisation rotatoire*. Impr. Bachelier (1848). [Cité pages 4 et 171.]

Paul PM, Toma ES, Breger P, Mullot G, Augé F, Balcou P, Muller HG, et Agostini P. *Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation*. Science **292**, 1689–1692 (2001). [Cité pages 3, 38, et 54.]

Pedatzur O, Orenstein G, Serbinenko V, Soifer H, Bruner B, Uzan A, Brambila D, Harvey A, Torlina L, Morales F, Smirnova O, et Dudovitch N. *Attosecond tunnelling interferometry*. Nature Physics **11**, 815–819 (2015). [Cité page 224.]

Popmintchev D, Hernández-García C, Dollar F, Mancuso C, Pérez-Hernández JA, Chen MC, Hankla A, Gao X, Shim B, Gaeta AL, Tarazkar M, Romanov DA, Levis RJ, Gaffney JA, Foord M, Libby SB, Jaron-Becker A, Becker A, Plaja L, Murnane MM, Kapteyn HC, et Popmintchev T. *Ultraviolet surprise : Efficient soft x-ray high-harmonic generation in multiply ionized plasmas*. Science **350**, 1225–1231 (2015). [Cité page 13.]

Popmintchev T, Chen MC, Popmintchev D, Arpin P, Brown S, Ališauskas S, Andriukaitis G, Balčiunas 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). [Cité pages 13 et 25.]

Powis I. *Photoelectron spectroscopy and circular dichroism in chiral biomolecules : L-alanine*. The Journal of Physical Chemistry A **104**, 878–882 (2000). [Cité pages 4 et 171.]

Raoult M, Le Rouzo H, Raseev G, et Lefebvre-Brion H. *Ab initio approach to the multichannel quantum defect calculation of the electronic autoionisation in the hopfield series of n2*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics (1983). [Cité page 65.]

Reich D et Madsen L. *Illuminating molecular symmetries with bicircular High-Order-Harmonic generation*. Phys Rev Lett **117** (2016). [Cité page 186.]

Roedig C. *Application of strong field physics techinques to x-ray free electron laser science*. PhD thesis, The Ohio State University, (2012). [Cité pages 35 et 37.]

Rosca-Pruna F et Vrakking MJJ. *Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of I_2*. Phys. Rev. Lett. **87**, 153902 (2001). [Cité page 179.]

Rothhardt J, Hädrich S, Demmler S, Krebs M, Fritzsche S, Limpert J, et Tünnermann A. *Enhancing the macroscopic yield of narrow-band high-order harmonic generation by fano resonances*. Phys. Rev. Lett. **112**, 233002 (2014). [Cité page 224.]

Ruf H, Handschin C, Cireasa R, Thiré N, Ferré A, Petit S, Descamps D, Mével E, Constant E, Blanchet V, Fabre B, et Mairesse Y. *Inhomogeneous high harmonic generation in krypton clusters*. Phys Rev Lett **110**, 083902 (2013). [Cité page 187.]

Salières P et Lewenstein M. *Generation of ultrashort coherent xuv pulses by harmonic conversion of intense laser pulses in gases : towards attosecond pulses*. Measurement Science and Technology **12**, 1818 (2001). [Cité page 14.]

Salières P, L'Huillier A, et Lewenstein M. *Coherence control of high-order harmonics*. Phys. Rev. Lett. **74**, 3776–3779 (1995). [Cité pages 20, 24, et 193.]

Salières P, L'huillier A, Antoine P, et Lewenstein M. *Study of the spatial and temporal coherence of high order harmonics*. Adv. At. Mol. Opt. Phys. pages 41–83 (1999). [Cité page 3.]

Sansone G, Kelkensberg F, Pérez-Torres J, Morales F, Kling MF, Siu W, Ghafur O, Johnsson P, Swoboda M, Benedetti E, et al. *Electron localization following attosecond molecular photoionization*. Nature **465**, 763–766 (2010). [Cité page 3.]

Schafer K, Yang B, DiMauro L, et Kulander K. *Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff*. Physical Review Letters **70**, 1599 (1993). [Cité page 9.]

Schoun S. *Attosecond High-Harmonic Spectroscopy of Atoms and Molecules Using Mid-infrared Sources*. PhD thesis, The Ohio State University, (2015). Thèse de doctorat dirigée par Louis F. Di Mauro. [Cité page 39.]

Schoun SB, Chirla R, Wheeler J, Roedig C, Agostini P, DiMauro LF, Schafer KJ, et Gaarde MB. *Attosecond pulse shaping around a cooper minimum*. Phys. Rev. Lett. **112**, 153001 (2014). [Cité pages 99 et 224.]

Schoun SB, Camper A, Salières P, Lucchese RR, Agostini P, et DiMauro LF. *Precise access to the molecular-frame complex recombination dipole through high-harmonic spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **118**, 033201 (2017). [Cité page 225.]

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, Burgdörfer J, Azzeer AM, Ernstorfer R, Kienberger R, Kleineberg U, Goulielmakis E, Krausz F, et Yakovlev VS. *Delay in photoemission*. Science **328**, 1658–1662 (2010). [Cité pages 1, 3, 60, et 224.]

Schultze M, Ramasesha K, Pemmaraju C, Sato S, Whitmore D, Gandman A, Prell JS, Borja L, Prendergast D, Yabana K, Neumark D, et Leone S. *Attosecond band-gap dynamics in silicon*. Science **346**, 1348–1352 (2014). [Cité page 3.]

Schulz, Domke, Püttner, Gutiérrez, Kaindl, Miecznik, et Greene C. *High-resolution experimental and theoretical study of singly and doubly excited resonances in ground-state photoionization of neon*. Phys. Rev. A **54**, 3095–3112 (1996). [Cité pages 75, 147, 151, et 167.]

Seres J, Seres E, Verhoef AJ, Tempea G, Streli C, Wobrauschek P, Yakovlev V, Scrinzi A, Spielmann C, et Krausz F. *Laser technology : Source of coherent kiloelectronvolt x-rays*. Nature **433**, 596–596 (2005). [Cité page 13.]

Siegbahn K. *Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter*. Reviews of Modern Physics **54**, 709 (1982). [Cité page 1.]

Smith F. *Lifetime matrix in collision theory*. Phys. Rev. (1960). [Cité pages 1 et 52.]

SOLEIL S. Ligne de lumière pleiades, (2010). URL https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/pleiades. [Cité page 171.]

Spielmann C, Burnett NH, Sartania S, Koppitsch R, Schnürer M, Kan C, Lenzner M, Wobrauschek P, et Krausz F. *Generation of coherent x-rays in the water window using 5-femtosecond laser pulses*. Science **278**, 661–664 (1997). [Cité page 13.]

Stöhr J. *X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **75**, 253–272 (1995). [Cité pages 4, 171, et 183.]

Stratmann R, Zurales RW, et Lucchese RR. *Multiplet-specific multichannel electron-correlation effects in the photoionization of no*. The Journal of chemical physics **104**, 8989–9000 (1996). [Cité page 209.]

Strelkov V. *Role of autoionizing state in resonant high-order harmonic generation and attosecond pulse production*. Physical Review Letters **104**, 123901 (2010). [Cité page 224.]

Strelkov V, Khokhlova M, Gonoskov A, Gonoskov I, et 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). [Cité page 190.]

Strickland D et Mourou G. *Compression of amplified chirped optical pulses*. Optics communications **55**, 447–449 (1985). [Cité page 29.]

Swoboda M, Fordell T, Klünder K, Dahlström J, Miranda M, Buth C, Schafer K, Mauritsson J, A. L, et Gisselbrecht M. *Phase measurement of resonant Two-Photon ionization in helium*. Phys. Rev. Lett. **104**, 103003 (2010). [Cité pages 4 et 64.]

Szymanowski C, Keitel CH, Dalton BJ, et Knight PL. *Switching between rayleigh-like and lorentzian lineshapes of the dispersion in driven two-level atoms*. Journal of Modern Optics **42**, 985–1003 (1995). [Cité page 126.]

Takahashi EJ, Lan P, Mücke OD, Nabekawa Y, et Midorikawa K. *Attosecond nonlinear optics using gigawatt-scale isolated attosecond pulses*. Nature communications **4** (2013). [Cité page 3.]

Tanner G, Richter K, et Rost JM. *The theory of two-electron atoms : between ground state and complete fragmentation*. Rev. Mod. Phys. **72**, 497–544 (2000). [Cité page 87.]

Tournois P. *Acousto-optic programmable dispersive filter for adaptive compensation of group delay time dispersion in laser systems*. Optics communications **140**, 245–249 (1997). [Cité page 34.]

Travnikova O, Liu JC, Lindblad A, Nicolas C, Söderström J, Kimberg V, Gel'mukhanov F, et Miron C. *Circularly polarized x rays : Another probe of ultrafast molecular decay dynamics*. Phys. Rev. Lett. **105**, 233001 (2010). [Cité pages 4 et 171.]

Tzallas P, Skantzakis E, Nikolopoulos L, Tsakiris GD, et Charalambidis D. *Extreme-ultraviolet pump-probe studies of one-femtosecond-scale electron dynamics*. Nature Physics **7**, 781–784 (2011). [Cité page 3.]

Varjú K, Mairesse Y, Carré B, Gaarde MB, Johnsson P, Kazamias S, López-Martens R, Mauritsson J, Schafer KJ, Balcou P, L'huillier A, et Salières P. *Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses*. Journal of Modern Optics **52**, 379–394 (2005). [Cité pages 20 et 21.]

Véniard V, Taïeb R, et Maquet A. *Two-Color multiphoton ionization of atoms using High-Order harmonic radiation*. Phys. Rev. Lett. **74**, 4161 (1995). [Cité page 54.]

Véniard V, Taïeb R, et Maquet A. *Phase dependence of (n+ 1)-color (n> 1) ir-uv photoionization of atoms with higher harmonics*. Physical Review A **54**, 721 (1996). [Cité page 37.]

Verluise F, Laude V, Cheng Z, Spielmann C, et Tournois P. *Amplitude and phase control of ultrashort pulses by use of an acousto-optic programmable dispersive filter : pulse compression and shaping*. Opt. Lett. **25**, 575–577 (2000). [Cité page 34.]

Veyrinas K. *Photoémission dans le référentiel moléculaire : une sonde de la dynamique électronique et nucléaire et de l'état de polarisation du rayonnement ionisant*. Theses, Université Paris Sud - Paris XI, (2015). URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01236479. [Cité pages 187, 203, 205, 206, et 208.]

Veyrinas K, Elkharrat C, Poullain SM, Saquet N, Dowek D, Lucchese R, Garcia G, et Nahon L. *Complete determination of the state of elliptically polarized light by electron-ion vector correlations*. Physical Review A **88**, 063411 (2013). [Cité pages 187, 203, et 204.]

Veyrinas K, Gruson V, Weber S, Barreau L, Ruchon T, Hergott JF, Houver JC, Lucchese R, Salières P, et Dowek D. *Molecular frame photoemission by a comb of elliptical high-order harmonics : a sensitive probe of both photodynamics and harmonic complete polarization state*. Faraday discussions **194**, 161–183 (2016). [Cité pages 182, 187, et 203.]

Ville J. *Théorie et applications de la notion de signal analytique*. Cables et transmission **2**, 61–74 (1948). [Cité page 119.]

Villeneuve DM, Hockett P, Vrakking MJJ, et Niikura H. *Coherent imaging of an attosecond electron wave packet*. Science **356**, 1150–1153 (2017). [Cité page 166.]

Vodungbo B, Sardinha AB, Gautier J, Lambert G, Valentin C, Lozano M, Iaquaniello G, Delmotte F, Sebban S, Lüning J, et Zeitoun P. *Polarization control of high order harmonics in the euv photon energy range*. Opt. Express **19**, 4346–4356 (2011). [Cité pages 172 et 176.]

Wang H, Chini M, Chen S, Zhang C, He F, Cheng Y, Wu Y, Thumm U, et Chang Z. *Attosecond time-resolved autoionization of argon*. Phys. Rev. Lett. **105** (2010). [Cité pages 76, 77, et 141.]

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, et 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). [Cité pages 29, 39, 89, 206, et 207.]

Wehlitz R, Lukić D, et Bluett JB. *Resonance parameters of autoionizing be* $2pn$ *states*. Phys. Rev. A **68**, 052708 (2003). [Cité page 140.]

Weihe F et Bucksbaum P. *Measurement of the polarization state of high harmonics generated in gases*. JOSA B **13**, 157–161 (1996). [Cité page 177.]

Weihe F, Dutta S, Korn G, Du D, Bucksbaum P, et Shkolnikov P. *Polarization of high-intensity high-harmonic generation*. Physical Review A **51**, R3433 (1995). [Cité page 177.]

Weissler GL. Photoionization in gases and photoelectric emission from solids. In *Encyclopedia of Physics vol XXI - Electron emission, Gas discharges I*, pages 304–382. S Flügge (Berlin : Springer), (1956). [Cité page 1.]

Wickenhauser M, Burgdörfer J, Krausz F, et Drescher M. *Time resolved fano resonances*. Phys. Rev. Lett. **94** (2005). [Cité pages 77, 78, 105, et 141.]

Wigner E. *On the quantum correction for thermodynamic equilibrium*. Phys. Rev. **40**, 749–759 (1932). [Cité page 119.]

Wigner E. *Lower limit for the energy derivative of the scattering phase shift*. Phys. Rev. (1955). [Cité pages 1, 45, et 52.]

Willems F, Smeenk C, Zhavoronkov N, Kornilov O, Radu I, Schmidbauer M, Hanke M, Schmising C, Vrakking M, et Eisebitt S. *Probing ultrafast spin dynamics with high-harmonic magnetic circular dichroism spectroscopy*. Phys Rev B **92** (2015). [Cité page 172.]

Yang L, Ågren H, Carravetta V, Vahtras O, Karlsson L, Wannberg B, Holland D, et MacDonald M. *Energy-dependent valence photoelectron spectra of sf6. ab initio calculations and measurements*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **94**, 163 – 179 (1998). [Cité page 180.]

Zaïr A, Holler M, Guandalini A, Schapper F, Biegert J, Gallmann L, Keller U, Wyatt AS, Monmayrant A, Walmsley IA, Cormier E, Auguste T, Caumes JP, et Salières P. *Quantum path interferences in high-order harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **100**, 143902 (2008). [Cité page 21.]

Zhang H, Rolles D, Bozek J, et Berrah N. *Photoionization of argon clusters in the ar 3s np rydberg resonance region*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys **42**, 105103 (2009). [Cité page 153.]

Zhao Z et Lin C. *Theory of laser-assisted autoionization by attosecond light pulses*. Phys. Rev. A **71** (2005). [Cité pages 75 et 76.]

Zhong S, L'Huillier A, et al. *Angularly resolved spectral phase measurement of a fano resonance in argon using tunable attosecond pulses*. Présentation orale à ATTO 2017 (2017). [Cité page 222.]

Zhou X, Lock R, Wagner N, Li W, Kapteyn HC, et Murnane MM. *Elliptically polarized high-order harmonic emission from molecules in linearly polarized laser fields*. Phys. Rev. Lett. **102**, 073902 (2009). [Cité pages 5 et 179.]

Zipp LJ, Natan A, et Bucksbaum PH. *Probing electron delays in above-threshold ionization*. Optica **1**, 361–364 (2014). [Cité page 223.]

Zürch M, Chang HT, Borja LJ, Kraus PM, Cushing SK, Gandman A, Kaplan CJ, Oh MH, Prell JS, Prendergast D, D P, Neumark DM, et Leone SR. *Direct and simultaneous observation of ultrafast electron and hole dynamics in germanium*. Nature Communications **8** (2017). [Cité page 161.]

Publications

Article I

Molecular frame photoemission by a comb of elliptical high-order harmonics : a sensitive probe of both photodynamics and harmonic complete polarization state

K. Veyrinas, V. Gruson, S.J. Weber, L. Barreau, T. Ruchon, J.-F. Hergott, J.-C. Houver,R.R. Lucchese, P. Salières, D. Dowek.

Faraday discussions **194**, 161-183 (2016), DOI :10.1039/c6fd00137h.

Faraday Discussions

PAPER

Molecular frame photoemission: a sensitive probe of the complete polarization state of XUV ionizing light applied to elliptical high-order harmonic emission

+Received 23rd May 2016,
Accepted 6th July 2016

DOI: 10.1039/c6fd00137h

www.rsc.org/

K. Veyrinas,[a,†] V. Gruson,[b] S. J. Weber,[b] L. Barreau,[b] T. Ruchon,[b] J.-F. Hergott,[b] J.-C. Houver,[a] R. R. Lucchese,[c] P. Salières,[b] and D. Dowek[a]

Due to the intimate anisotropic interaction between an XUV light field and a molecule resulting in photoionization (PI), molecular frame photoelectron angular distributions (MFPADs) are most sensitive probes of both electronic/nuclear dynamics and the polarization state of the ionizing light field. Consequently, they encode the complex dipole matrix elements describing the dynamics of the PI transition, as well as the three normalized Stokes parameters S_1, S_2, S_3 characterizing the complete polarization state of the light, operating as molecular polarimetry (MP). With the remarkable development of advanced light sources delivering ultrashort XUV pulses, it is timely to challenge the measurement of MFPADs when PI is induced e.g., by an attosecond pulse train (APT) corresponding to a comb of discrete high-order harmonics (HH), with the ultimate goal to visualize the primary steps of photochemical dynamics in time-resolved studies, at the natural attoseconds to a few femtoseconds time-scales of electron dynamics and fast nuclear motion. In the work presented here, we report MFPAD studies based on coincident electron-ion 3D momentum imaging in the context of ultrafast molecular dynamics investigated at the PLFA facility (CEA-SLIC), with two perspectives: i) using APTs generated in atoms/molecules as a source for MFPAD-resolved PI studies, and ii) taking advantage of molecular polarimetry to perform a complete polarization analysis of HH emission in molecules, a major challenge of high harmonic spectroscopy. Recent results illustrating both aspects are reported for APTs generated in unaligned SF_6 molecules by an elliptically polarized IR driving field. The observed fingerprints of the elliptically polarized harmonics include the first direct determination of the complete S_1, S_2, S_3 Stokes vector, equivalent to (ψ, ε, P), the orientation and the signed ellipticity of the polarization ellipse, and the degree of polarization P. They are compared to the findings of optical polarimetry using a rotating polarizer. The comparison between the outcomes of photoionization and high harmonic spectroscopy for the description of molecular photodynamics is addressed.

1. Introduction

Photoionization (PI) is one of the basic processes that allows direct investigation of molecular structure and dynamics; therefore it is often used as a probe of the relaxation of transient excited molecular states involved in gas-phase photochemical dynamics. Resulting from the intimate anisotropic interaction between the light field and a molecule, molecular frame photoelectron angular distributions (MFPADs) are the most sensitive observables of the electronic/nuclear photodynamics induced by photoionization, *and* they simultaneously encode the polarization state of the ionizing light. Consequently, the determination of MFPADs gives access to the complex dipole matrix elements describing the photoionization transition, as well as to the three

[a.] *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay, France.*
[b.] *LIDYL, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-Sur-Yvette, France.*
[c.] *Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, Texas 77843, USA.*
† Present address: Department of Physics, University of Ottawa, 150 Louis Pasteur, Ottawa, Ontario K1N 6N5, Canada.
Electronic Supplementary Information (ESI) available: [details of any supplementary information available should be included here]. See DOI: 10.1039/x0xx00000x

normalized Stokes parameters s_1, s_2, s_3 [1] characterizing the complete polarization state of the ionizing light. In particular, the ability to derive s_3, whose sign reflects the light helicity, is a result of the circular dichroism in the molecular frame, i.e., the difference in photoemission when the molecule is exposed to left- or right-handed circularly polarized light. In this work we discuss two ways that the MFPADs can be combined with the use of ultrafast XUV pulses to contribute to the tool box of Ultrafast Imaging of Photochemical Dynamics. In the text, XUV label in use in nonlinear optics refers to the 1-100 nm spectral range, whereas normalized VUV label in use in, e.g., synchrotron radiation community, refers to the 10-200 nm range.

, or. In the work presented here we use electron-ion coincidence momentum spectroscopy, taking advantage of dissociative photoionization (DPI) of small molecules induced by XUV radiation to measure MFPADs. On the one hand, using this method, a wealth of results have been obtained in the study of photoionization dynamics following inner-valence shell[4–6] or inner-shell[7–10] ionization of linear molecules or small polyatomic systems most often induced by synchrotron radiation (high repetition rate enabling coincidence measurements), i.e., in the weak field regime. On the other hand, the use of MFPADs as a probe of the complete polarization state of the ionizing light, known as molecular polarimetry (MP)[11], has been benchmarked recently by comparing data relying on coincident electron-ion 3D momentum spectroscopy and on optical polarimetry[12], in the VUV range, available on the DESIRS beamline (SOLEIL) which delivers fully controlled VUV elliptically polarized light[13]. This development participates in a substantial effort performed, in particular in the XUV and X-ray domains at large scale facilities such as synchrotrons[12,14] and free electron lasers[15,16], to characterize and control the polarization state of the light source, a key parameter for a number of experiments addressing fundamental topics such as chiral properties of matter[17,18], ranging from biomolecules to magnetic materials. To our knowledge, with the use of optical polarimeters including a dephazer element, the MP method is the only *in situ* approach providing the full determination of the (s_1, s_2, s_3) Stokes vector, equivalent to that of (ψ, ε, P), the orientation and signed ellipticity of the polarization ellipse, *and* the degree of polarization P. In particular, for partially polarized light, the MP method enables us to extract the light helicity s_3 separately from the degree of unpolarized light $s_4 = 1 - P$, considered as a fourth Stokes parameter[1]. Its validity across the whole VUV to X-ray range offers a broad tunability for applications that constitutes one clear advantage of the method[11].The remarkable development of advanced light sources delivering ultrafast XUV pulses has created unprecedented possibilities to address and possibly visualize the primary steps of photochemical dynamics in time-resolved studies of ultrafast processes at the natural time-scale of electron dynamics and fast nuclear motion, ranging from attoseconds to a few femtoseconds. Among these ultrafast sources stand out free electron lasers (FELs), as well as secondary XUV sources based on high-order harmonic generation (HHG), resulting from the non-linear interaction between an intense infrared (IR) radiation and a gas medium[19]. Ultrashort coherent XUV pulses may serve two types of application schemes: i) an “external probing” scheme in time-resolved pump-probe experiments with controllable delay at the subfemtosecond scale[20–27], and ii) a “self-probing” scheme in the case of HHG, where the three-step generation process (strong field tunnel ionization, laser driven electronic wave-packet motion, and recollision of the returning electron leading to electron diffraction or photorecombination)[28,29] probe the system on the time scale of half a laser cycle, a technique now referred to as high harmonic spectroscopy (HHS)[30–35]. In both approaches the molecular frame (MF) observables are a unifying concept for characterizing photochemical dynamics via the snapshot mapping of the electronic density, either in photoemission or by molecular orbital tomography with femto to attosecond temporal resolution.

In particular, these table-top XUV setups providing coherent sub-femtosecond pulses would be of great interest for time-resolved investigations of dichroisms (ref XMCD K&M, PECD Mairesse ?). Different schemes for generating elliptically polarized high harmonics have therefore been proposed, e.g. HHG emission from aligned molecules[43,44], or induced by an elliptical IR laser in SF_6[45] or HHG driven by a two-color field involving photons of opposite helicity[46]. However, due to the lack of dephasing elements in the XUV range, complete optical polarimetry accessing all the (s_1, s_2, s_3) Stokes parameters of such light is challenging, and the exact polarization state of the generated harmonics in those various schemes remains unknown.

Therefore, it is very timely to challenge the measurement of MFPADs when photoionization is induced e.g., by an attosecond pulse train (APT) corresponding to a comb of discrete harmonics. Building on the experience in femtochemistry[36], two strategies have prevailed so far in the few studies of MFPADs in PI of simple molecular targets by attosecond pulses. The first one relies on the impulsive alignment of small molecules such as O_2, N_2, CO, CO_2 using a near-infrared laser and taking advantage of the periodical revival of the rotational wave packet to ionize the molecules at the maximum of field-free alignment or anti-alignment with a properly delayed APT[37]. The energy and $I(\theta_e)$ angular distributions of the photoelectrons were obtained after processing an Abel inversion of the images recorded by Velocity Map Imaging (VMI) and could be assigned to the parallel and perpendicular transitions for the different ionic channels and photon energies in the harmonic comb. Despite HHG sources usually having rather low repetition rate (1-10 kHz), they allow 3D momentum electron-ion coincidence spectroscopy: first complete measurements of $I(\theta_e, \phi_e, \chi)$ MFPADs were demonstrated in dissociative photoionization of H_2 and D_2 induced by spectrally filtered single high harmonic, following resonant excitation of doubly excited auto-ionizing states[38], and traced as a function of

the kinetic energy release of the atomic fragments. This prototypical reaction features a dynamical interplay between the electronic and nuclear motions at the 1-5 femtosecond time scale, giving rise to quantum interferences between distinct reaction pathways and remarkable symmetry breakings, and it stands as a model process for state of the art calculations[39,40]. A related study, based on a similar electron-ion coincidence technique and using a broad band APT, focused on the dependence of photoelectron emission asymmetries in the MF which also illustrates nicely the symmetry breaking previously discussed[41].

In the work presented here we report MFPAD studies based on electron-ion coincident 3D momentum spectroscopy in the context of attosecond molecular dynamics conducted at SLIC facility of CEA-Saclay, with the two perspectives addressed above: on the one hand, using the generated APT as a light source for PI of target systems characterized at the MFPAD level, and on the other hand, taking advantage of MFPAD-resolved PI of simple molecules, to perform a polarization analysis of the HHG emission in High harmonic spectroscopy (HHS).

(i) We demonstrate the measurement of complete MFPADs in dissociative photoionization of a chosen molecular target by an attosecond pulse train: this constitutes the first step towards the study of subfemtosecond time-resolved electron/nuclear dynamics in molecules where the reaction launched by the APT is either photoionization, or relaxation of a neutral excited state probed by photoionization, in different pump -probe schemes[42].

(ii) We use the molecular polarimetry to determine the complete polarization state of harmonics generated in SF6 molecules by an elliptically polarized IR field. For such processes, complementary to the determination of spectral amplitudes and phases addressed in HHS, a complete characterization of the harmonic emission polarization state, reflecting the complex induced dipole with two orthogonal coherent components in the polarization plane (perpendicular to the laser propagation direction), is needed to provide insight into the complex interactions occurring during the HHG process, in particular the dynamics of the electron-parent ion recombination, or to probe fundamental conservation laws. SF_6 features a polyatomic molecule where it was found that strong field ionization involves contributions from multiple electronic channels, while the recombination step is influenced by resonant transitions due to the presence of autoionizing states and shape resonances[47] trapping the recolliding electron for typically hundreds of attoseconds before recombination to the ground state occurs. Our MP results are compared with data from optical polarimetry (OP) based on the Malus' law in the conditions of the MP study.

The paper is organized as follows. In order to ensure a self-contained content, we remind in section 2 the general expression of the MFPAD for PI of linear molecules induced by elliptically polarized light, and the subsequent key steps for the extraction of (i) the dynamical parameters of the PI reaction and (ii) the Stokes parameters, providing the grounds for MP. Section 3 describes the experimental methodology, where dissociative photoionization of small molecules induced by an attosecond pulse train is analyzed using 3D-momentum spectroscopy. In section 4, we report the first complete measurements of MFPADs in PI from an incident APT. In section 5, we apply the MP method to the complete characterization of the polarization state of the HH comb produced in SF_6 gas by an elliptically polarized driving laser. Conclusions and perspectives are given in section 6.

2. MFPADs induced by elliptically polarized light: Methodology for molecular polarimetry

The molecular polarimetry method, previously described[11] relies on remarkable properties of molecular frame photoelectron angular distributions (MFPADs) induced by elliptically polarized light[48,49] as obtained in the study of dissociative photoionization (DPI) for primarily linear molecules using electron-ion coincident 3D momentum spectroscopy.

Briefly, for DPI of a molecule AB producing an ion fragment A^+ and a photoelectron, MFPADs are determined from the correlated ion fragment recoil velocity $\mathbf{V}_{A+}$ and photoelectron velocity $\mathbf{V}_e$ measured for each DPI coincident event (A^+,e)[50,51].

$$\mathrm{AB} + h\nu(s_1, s_2, s_3) \rightarrow \mathrm{AB}^+ + e \rightarrow \mathbf{A}^+ + \mathrm{B} + \boldsymbol{e} \quad (1)$$

The extension to inner-shell ionization where PI is followed by Auger decay is straightforward[52]. For one-photon PI of a linear molecule, the general expression of the MFPAD in the dipole approximation is a function of three angles, $I(\theta_e, \phi_e, \chi)$, for a linear[53] and circular[48] polarization of the ionizing light, while it is function of an additional angle, $I(\theta_e, \phi_e, \chi, \gamma)$, in the general case where PI is induced by elliptically polarized light[11,49]. (θ_e, ϕ_e) represent the polar and azimuthal electron emission direction in the molecular frame (MF) and (χ, γ) the polar and azimuthal ion fragment emission direction in the field frame (FF) or laboratory frame (LF), as schematized in Figure 1(a). In FF, the y_{FF} reference axis for the (χ) polar dependence is parallel to the propagation axis of the ionizing light, with z_{FF} being the reference axis in the polarization plane for the (γ) azimuthal dependence. In MF, z_{MF}, parallel to the ion fragment recoil velocity, i.e., along the molecular axis in the axial recoil approximation, and $\mathbf{x}_{MF}$, unitary vector along y_{MF} x z_{FF}, are the reference axes for the (θ_e) and (ϕ_e) polar and azimuthal dependence, respectively. The MP method relies, on the one hand, on the strong dependence of the MFPADs induced by linearly polarized light upon the molecular axis orientation relative to the light polarization axis, and, on the other hand, on the circular dichroism in the MF frame[54] which reflects the different responses of the system when exposed to left (LHC) and right handed

circularly (RHC) polarized light, respectively. When PI is induced by elliptically polarized light described by the three Stokes parameters S_1, S_2, S_3, defined in the FF[1], this information is encapsulated in the following analytical form[11,49]:

$$\begin{aligned} I(\theta_e,\phi_e,\chi,\gamma) &= F_{00}(\theta_e)+F_{20}(\theta_e)\left[-\frac{1}{2}P_2^0(\cos\chi)+\frac{1}{4}t_1(\gamma)P_2^2(\cos\chi)\right] \\ &+F_{21}(\theta_e)\left\{\left[-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}t_1(\gamma)\right]P_2^1(\cos\chi)\cos(\phi_e)-\frac{3}{2}t_2(\gamma)P_1^1(\cos\chi)\sin(\phi_e)\right\} \\ &+F_{22}(\theta_e)\left\{\left[-\frac{1}{2}P_2^2(\cos\chi)+t_1(\gamma)(2+P_2^0(\cos\chi))\right]\cos(2\phi_e)+3t_2(\gamma)P_1^0(\cos\chi)\sin(2\phi_e)\right\} \\ &-s_3F_{11}(\theta_e)P_1^1(\cos\chi)\sin(\phi_e) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\textit{with} \quad t_1(\gamma)=-s_1\cos(2\gamma)+s_2\sin(2\gamma)$$
$$t_2(\gamma)=-s_1\sin(2\gamma)-s_2\cos(2\gamma)$$

This expression is a generalization of the one describing the MFPAD for circularly polarized light[49], where $t_1(\gamma)$ and $t_2(\gamma)$ average to zero and $s_3 = -1$ for LHC polarization.

Considering equation (2) several conclusions are drawn, which will be used in the following sections:

(i) For any (unknown) polarization of the ionizing light, the four $F_{00}(\theta_e), F_{20}(\theta_e), F_{21}(\theta_e), F_{22}(\theta_e)$ functions can be determined from the Fourier analysis of the $I(\theta_e,\phi_e,\chi)$ measured distribution, ignoring the (γ) dependence, therefore providing the MFPADs for any orientation (χ) of the molecular axis relative to the axis of linearly polarized light[53]. Their (l,λ) partial wave expansion in a Legendre polynomial basis, where l is the angular momentum of the electron in a one center description of the scattering process and the quantum number λ is its projection on the molecular axis, gives access to the complex transition dipole moments describing the parallel and perpendicular PI transitions, and the amplitude of their relative phases. Knowing the sign of these relative phases requires the determination of the $F_{11}(\theta_e)$ function, which appears as the mixed product $s_3 \text{ x } F_{11}(\theta_e)$ in the MFPAD expression (Eq.2), as discussed below.

(ii) The S_1 and S_2 Stokes parameters describing the linear component of the polarization are extracted by a fitting of the $I(\chi,\gamma)$ angular distribution of the ion fragments after integration of the $I(\theta_e,\phi_e,\chi,\gamma)$ angular distribution in (θ_e) and (ϕ_e):

$$I(\chi,\gamma) = P_0^0(\cos\chi)\left[1+\frac{\beta}{2}t_1(\gamma)\right]-\frac{\beta}{2}P_2^0(\cos\chi)[1+t_1(\gamma)] \quad (3)$$

The asymmetry parameter of the ion fragment distribution β is obtained from the (χ) dependence after integration in (γ), while the Fourier analysis in (γ) can be performed in the projections on $P_0^0(\cos\chi)$ and $P_2^0(\cos\chi)$, providing two ways for extracting S_1 and S_2, as illustrated in Figure 1 (a,b,c):

$$\text{Proj}_{00}(\gamma) = 1-\frac{\beta}{2}s_1\cos(2\gamma)+\frac{\beta}{2}s_2\sin(2\gamma) \text{ and } \text{Proj}_{20}(\gamma) = 1-s_1\cos(2\gamma)+s_2\sin(2\gamma) \quad (4)$$

We note that a similar form describes the angular distribution of the photoelectrons in the FF, involving the asymmetry parameter of the electron distribution β_e.

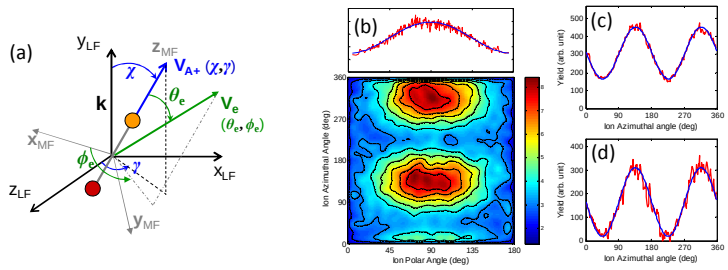

Fig. 1 (a) Schematic of the relevant angles: (θ_e, ϕ_e) represent the polar and azimuthal electron emission direction in the molecular frame (MF) and (χ, γ) the polar and azimuthal ion fragment emission direction in the laboratory frame (LF). $I(\chi, \gamma)$ bidimensional histogram of the (N^+,e) events showing the ion fragment polar and azimuthal dependence, for the $\mathcal{S}$ studied polarization state at $h\nu$ = 23.65 eV; the 1D plots show (b) the (χ) dependence (c) and (d) the (γ) dependences according to Eqs. (4), providing two determinations of the normalized S_1, S_2 Stokes parameters, i.e., the polarization ellipse orientation angle (ψ) (see Figure 2). The example shown leads to $s_1 = -0.05 \pm 0.01$ and $s_2 = -0.87 \pm 0.01$ corresponding to an orientation $\psi = 133.2° \pm 0.3°$.

(iii) As for the $F_{11}(\theta_e)$ function which characterizes the circular dichroism in the MF, and the S_3 Stokes parameter which features the helicity of the ionizing radiation, they appear as the product $s_3 \text{ x } F_{11}(\theta_e)$ in the expression of the MFPAD $I(\theta_e, \phi_e, \chi, \gamma)$. This implies that determination of $F_{11}(\theta_e)$ requires an independent measurement with a known S_3 helicity, or a calculation. Vice versa, if $F_{11}(\theta_e)$ is known independently, the S_3 Stokes parameter is determined from the MFPAD. It is worth noticing that the MF circular dichroism constitutes the dephasing element of molecular polarimetry. It is also featured by the dimensionless CDAD (circular dichroism in electron angular distribution) parameter, proportional to $F_{11}(\theta_e)$, which characterizes the MF left-right emission asymmetry in the polarization plane (ϕ_e = 90° or 270°) when the molecular axis is perpendicular to the light propagation axis (χ = 90°)[54].

The MP method has been benchmarked using the prototype NO DPI reaction corresponding to ionization of the 4σ inner-valence molecular orbital of the NO(X, $^2\Pi$) molecule (Eq. 5), previously studied[11,48,50], which possesses fingerprint properties to act as an efficient "polarimeter", and is very well adapted to measure the polarization state of HHs composing an APT, as discussed in section 4.

$$\mathrm{NO}(^2\Pi, 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1) + h\nu \rightarrow \mathrm{NO}^+(c^3\Pi, (4\sigma)^{-1}) + e \rightarrow \mathrm{N}^+(^3\mathrm{P}) + \mathrm{O}(^3\mathrm{P}) + e \quad (5)$$

Reaction (5) is the dominant DPI process for the studied XUV photon energies due to a strong shape resonance centered around 30 eV. Dissociation of the $\mathrm{NO}^+(c^3\Pi)$ state is prompt relative to the rotational period and satisfies the conditions of axial recoil as validated by the detailed comparison of measured and computed angular anisotropies[48,50]. Both the asymmetry parameter β_{N^+} characterizing the ion fragment emission anisotropy and the MF circular dichroism parameters take significant values ($\beta_{N^+} \approx 1$ and CDAD ranging between 0.5 and 1), which corresponds to favorable conditions for the extraction of the S_1, S_2, S_3 Stokes parameters.

Selecting as an example a polarization state, labelled $\mathcal{S}$, similar to those reported in ref.[11] for a photon energy $h\nu$ = 23.65 eV, Figure 1 displays the key features for the extraction of S_1 and S_2, while Figure 2 illustrates the MF circular dichroism and summarizes the extraction of S_3 leading to the full polarization ellipse.

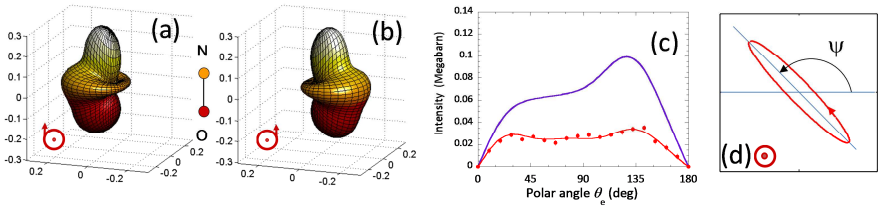

Fig. 2 Illustration of the MF circular dichroism at $h\nu$ = 23.65 eV measured on the DESIRS beamline using circularly polarized light[48]: 3D $I_{90°}(\theta_e,\phi_e)$ MFPADs for $\chi = 90°$ induced by (a) RHC ($S_3 = +1$, helicity -1) and (b) LHC ($S_3 = -1$, helicity +1) polarized light, (c) $F_{11}(\theta_e)$ function (violet). (c) Extraction of the S_3 Stokes parameter for the $\mathcal{S}$ polarization state: the measured $-s_3 \text{ x } F_{11}(\theta_e)$ function is shown (red: dots and Legendre polynomial line fit) ; the $s_3 = -0.35 \pm 0.01$ value is obtained here as the ratio between the red curve and the reference $F_{11}(\theta_e)$ function (violet), corresponding to an ellipticity $\varepsilon = -0.2 \pm 0.01$. (d) Full polarization ellipse for the $\mathcal{S}$ state, resulting from the measured s_1, s_2, s_3 parameters.

The alternative characterization of the polarization state of radiation includes the parameters of the polarization ellipse which describes the polarized component of the light i.e., the orientation (ψ) and ellipticity (ε) [1], and the degree of polarization *P*. The (ψ, ε, P) quantities are related to the normalized s_1, s_2, s_3 Stokes parameters as follows:

$$\tan 2\psi = \frac{s_2}{s_1}, \quad \varepsilon = \tan\chi \quad \text{with } \sin 2\chi = \frac{s_3}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}} \quad \text{and } P = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}$$

$s_4 = 1 - \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2} = 1 - P$ represents the degree of unpolarized light.

For later comparison with OP, we note that application of the Malus' law as described in section 3 leads to the two Stokes parameters (s_1, s_2), equivalent to the ellipse orientation (ψ) and the amplitude of the linear component of the polarization $\sqrt{s_1^2 + s_2^2}$. The outcome of the OP method based on Malus' law is commonly expressed in terms of the orientation (ψ) and a parameter referred to as the "upper bound ellipticity" (ε_{ub}) defined as:

$$\varepsilon_{ub} = \tan\chi_{ub} \quad \text{with } \sin 2\chi_{ub} = s_{3-ub}, \; s_{3-ub} = \sqrt{1 - s_1^2 - s_2^2} \quad \text{and } \varepsilon_{ub} \geq 0$$

(ε_{ub}) coincides with the absolute value of the ellipticity for fully polarized light $P = 1$, $\varepsilon_{ub} = |\varepsilon|$.

We point out that the Stokes parameters, as well as the parameters of the polarization ellipse and degree of polarization, are quantities averaged in time and space: they provide an effective description of a temporally and spatially variable field – such as the harmonic field - as the sum of a steadily polarized and unpolarized parts.

3. Combining 3D-momentum spectrometry with APT generation: experimental methodology

We now turn to the combination of the 3D-momentum spectrometry with APT generation.
The experiments have been conducted on the PLFA beamline at SLIC facility of CEA Saclay[55]. A schematic of the setup is shown in Figure 3. The infrared laser delivers pulses at 800 nm with up to 8mJ energy, 50 fs pulse duration at 1 kHz repetition rate. For the SF_6 experiment (Fig. 2a), linearly polarized pulses of about 1mJ are made elliptically polarized through a quarter wave plate whose rotation α determines the signed fundamental ellipticity $\varepsilon_{fun} = \tan(\alpha)$ as well as the direction of the main axis of the ellipse. The IR beam is focused with a 85-cm lens into an effusive gas jet of SF_6 molecules under vacuum (residual pressure 3e-3 mbar). It is then filtered out of the generated harmonics with a 200-nm aluminum foil (not shown). The harmonics are then refocused in the ion-electron coincidence 3D momentum spectrometer CIEL[55] using a 11.5° grazing incidence angle, 22x6 cm size 60-cm focal length toroidal gold mirror. A special care has been taken to characterize the transmission of the polarized harmonics by the toroidal mirror: its action has been calibrated using the MP method, providing S_1, S_2, S_3 Stokes parameters

for a series of known linear polarizations of the incident harmonics, that is probing the complex reflectivity for the s and p components for the four studied harmonic energies using Mueller matrix formalism, as briefly discussed in the data analysis of the measured Stokes parameters.

A motorized gold mirror can be inserted upstream from the toroidal mirror. It intersects the light beam at 45° and directs the beam toward a second gold 45°-incidence mirror and an XUV spectrometer (composed of variable groove spacing grating, micro-channel plates and phosphor screen detector). This allows to monitor directly HHG in order to optimize efficiency and beam steering, but also to perform Optical Polarimetry, i.e., Malus' law type polarization analysis using the two 45° reflections as an analyzer. Indeed, the difference of reflectivity between the s and p polarization components amounts to a factor 20 in the 15th-25th harmonic spectral range (23.25-38.75 eV). Instead of turning the analyzer, we use the property that HHG is a field-driven process, the polarization of which in an isotropic target gas is determined by the driving laser. We thus rotate continuously the laser polarization ellipse using a half-wave-plate inserted before the focusing lens, and record the HHG yield as a function of wavelength on the spectrometer. The fit of the HHG yield variation with a Malus law provides the direction of the harmonic ellipse (ψ), and an upper bound for the magnitude of the ellipticity ε_{ub}. Indeed, this incomplete OP cannot disentangle the circular part of the polarization from the unpolarized part. Performing a complete OP would require measuring in addition the Malus law in presence of a dephasing element, like an XUV quarter-wave plate which is not yet available, or using the dephasing induced by reflection on metallic mirror, that comes along with a strong signal attenuation. In most of the published work except for few studies[56,57] the harmonic emission was considered to be fully polarized, so that it was assumed that $\varepsilon_{ub} = |\varepsilon|$.

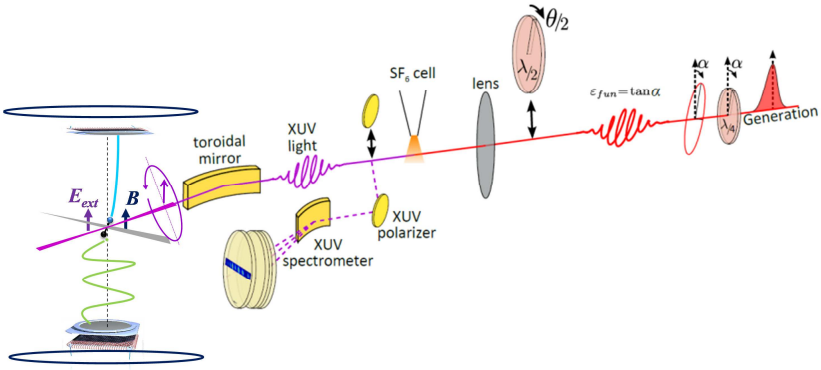

Fig. 3 Schematic of the experimental set-up combining the HHG PLFA beamline and the electron-ion 3D-momentum spectrometer.

The XUV light beam directed into the CIEL 3D momentum spectrometer induces PI of the gas target, here mainly NO molecular and He atomic targets, produced by a two skimmer supersonic expansion. The supersonic jet and ultrahigh vacuum chambers originate from a previous version of the COLTRIMS type apparatus[58,59] which combines electric and magnetic fields to guide ions and electrons. The advanced version of the spectrometer based on the two delay line time and position sensitive detectors (DLD PSDs RoentDek), including an electrostatic focusing lens for the ion trajectories[51], ensures a 4π collection of both particles, for the studied DPI processes. The multichannel time to digital converter (TDC: CTNM4) is used to encode the DLD time signals, providing the position for each particle of the (A^+,e) coincident events as well as the ion time of flight (TOF), while the electron TOF is encoded using a synchronized time to amplitude converter

One issue for the present measurements was the 1 kHz repetition rate of the laser, which restricts to about 50 c/s the overall coincidence count rate. This imposed few hours of stability for each measurement on the NO target. The subsequent statistics for these measurements is discussed in the next sections. This situation has motivated complementary measurements relying on PI of the He target.

4. MFPADs for PI induced by an attosecond pulse train (APT)

In this section we report the first $I(\theta_e, \phi_e, \chi)$ complete MFPADs subsequent to the interaction of an APT with a molecular target, based on the (**V_{A+}, V_e**) vector correlation analysis of dissociative photoionization processes. This study is illustrated by DPI of NO molecules as motivated earlier, and more specifically on the prototype reaction (Eq.5). SF_6 molecules constitute the generation medium for these data, since they are obtained in parallel with the study of the polarization state of HH emission from SF_6

molecules driven by elliptically polarized IR laser, reported in section 5. Inner-valence ionization of molecules usually involves several DPI processes corresponding to PI into distinct molecular ionic states and dissociation channels, each "reaction pathway" being assigned by the intermediate ionic state and the populated dissociation channel. The first step in the analysis of the (A^+,e) DPI coincident events consists of disentangling the reaction pathways, based on the resolving power of the electron-ion kinetic energy correlation (KEC) featured in KEC diagrams (KECDs)[50,60], and relying on the total energy conservation $(h\nu - \mathrm{E_D} = \mathrm{E_e} + \mathrm{KER})$, where $\mathrm{E_D}$ is the asymptotic potential energy at the dissociation limit, $\mathrm{E_e}$ and KER are the photoelectron energy and the kinetic energy release of the two heavy atomic/molecular fragments, respectively. Typical KECDs are displayed in Figure 4(a,b) for one-photon PI corresponding to DPI of the NO molecule induced by (a) a one-photon-energy pulse at SOLEIL, here $h\nu$ = 23.65 eV as discussed above and (b) an APT produced by HHG from the SF_6 gas. In Figure 4(a) three DPI processes are identified, which correspond (I) to PI into the first $\mathrm{NO}^+(c^3\Pi,(4\sigma)^{-1})$ ionic state followed by dissociation into the $\mathrm{N}^+(^3\mathrm{P})+\mathrm{O}(^3\mathrm{P})+e$ limit and has the largest intensity, and (II) and (III) to PI into the $\mathrm{NO}^+(B^1\Pi,(4\sigma)^{-1})$ and $\mathrm{NO}^+(B'^1\Sigma^+,(1\pi)^{-1})$ ionic states dissociating into the $\mathrm{N}^+(^3\mathrm{P})+\mathrm{O}(^3\mathrm{P})+e$ limit (II) and the two close lying ones $\mathrm{N}^+(^1\mathrm{D})+\mathrm{O}(^3\mathrm{P})+e$ and/or $\mathrm{N}^+(^3\mathrm{P})+\mathrm{O}(^1\mathrm{D})+e$ (III)[50].

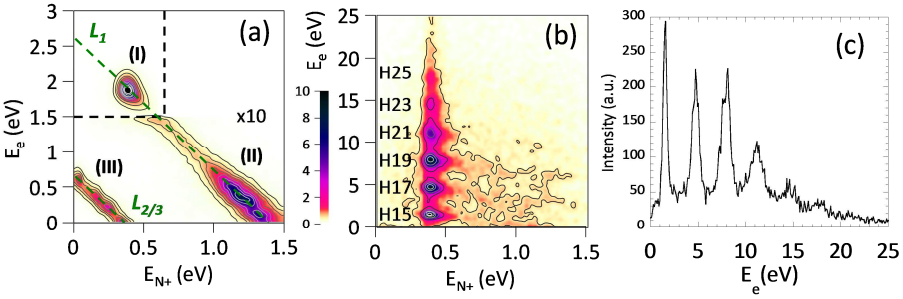

Fig. 4 KECDs characterizing DPI of NO induced by (a) synchrotron radiation at $h\nu$ = 23.65 eV (b) an APT generated on the SF_6 gas medium; (c) Photoelectron spectrum reflecting the HHG spectrum (H15 to H25) convoluted with the PI cross section for Eq.5 (4π collection of electrons and ions) extracted from the KECD shown in (b) after the $0.25\,\mathrm{eV} \le \mathrm{E}_{N+} \le 0.55\,\mathrm{eV}$ ion-fragment energy selection.

The KECD presented in Figure 4(b) for DPI induced by the APT shows well resolved peaks corresponding to the same $\mathrm{E}_{N+} \approx 0.4\,\mathrm{eV}$ ion fragment energy and different E_e electron energies, separated by 3.1 eV, i.e., the energy difference between two successive odd harmonics in the APT. These structures are assigned to the dominant DPI process (Eq.5) produced by the harmonics comb, with energies larger than the ionization potential of NO into the $\mathrm{NO}^+(c^3\Pi, v=0)$ ionic state I_P = 21.7 eV, namely from harmonic H15 up to H25 in the present experiment. Such a KECD reflects the superposition of as many one-photon-energy KECDs as there are contributing HHs in the APT. To ensure a valid interpretation of the KECD assigned to the APT, as well as to provide reference data for the MF circular dichroism at the H15-H23 photon energies, we have performed a series of complementary experiments on the DESIRS beamline at SOLEIL synchrotron using circularly polarized light at the same energies[61,62]. These results establish that there is no significant overlap between the resolved structures assigned to DPI into the $\mathrm{NO}^+(c^3\Pi)$ ionic state, and other DPI processes that might result in comparable $(\mathrm{E}_{N+}, \mathrm{E}_e)$ positions in the KECD, so a proper selection of the processes enable us to proceed to the MFPAD analysis for each harmonic. The reason why weaker processes (II) and (III) resolved in Figure 4(a), or the other DPI processes induced at the higher photon energies, do not provide any significant contribution in Figure 4(b) is, first, the intrinsically weak probability of process (III) and, second, the significant discrimination of processes leading to more energetic N^+ fragments at the extraction field chosen for the HHG experiment to ensure a 4π collection of process (I) (Eq.5). Furthermore, scrutiny of the one photon energy KECDs ensures that a unique selection of reaction (Eq.5) induced by the APT is achieved when the $0.25\,\mathrm{eV} \le \mathrm{E}_{N+} \le 0.55\,\mathrm{eV}$ ion fragment selection is performed. As a result, in the photoelectron spectrum displayed in Figure 4(c) corresponding to this selection, the resolved peaks reflect PI of NO into the $\mathrm{NO}^+(c^3\Pi)$ ionic state for each of the HHs composing the APT: it features directly the HHG spectrum for harmonics H15 and higher, convoluted by the total photoionization cross section corresponding to Eq.5. Experimental and/or theoretical PI cross sections can be used as reference to restore the original HHG spectrum[63,64].

Figure 5 displays $I(\theta_e,\phi_e,\chi)$ complete MFPADs, subsequent to the interaction of an APT with the NO molecular target, derived from the measured $I(\theta_e,\phi_e,\chi,\gamma)$ angular distribution for selected processes in the KECD, after integration on the γ angle. Here the APT was generated in SF_6 gas by an elliptically polarized IR laser $\varepsilon_{fun} = 0.2$, the elliptical polarization of the HHs being unknown at this level. Selecting as an example the peak assigned to PI by the H17 harmonic, at photon energy $h\nu$ = 26.35 eV, the complete MFPAD is determined by the extraction of the five $F_{LN}(\theta_e)$ functions implemented in (Eq. 2). The four $F_{00}(\theta_e), F_{20}(\theta_e), F_{21}(\theta_e), F_{22}(\theta_e)$ are displayed in Figure 5(a) providing the $I(\theta_e,\phi_e)$ MFPAD for any orientation of the molecular axis relative to the axis of linearly polarized light, shown in Figure 5(b) for three meaningful orientations $\chi = 0°, 90°$ featuring the parallel and perpendicular transitions, and $\chi = 45°$, where a coherent superposition between parallel and perpendicular orientations occurs. In Figure 5(a) the $F_{LN}(\theta_e)$ functions are compared with those measured at SOLEIL at photon energy $h\nu$ = 26.35 eV. Despite the rather low statistics in the HHG measurements at the 1 kHz laser rep-rate, reflected by the statistical error bars (e.g. here 3000 events in the selection), the comparison shows that the main characteristics of the MFPADs are fairly well determined. This is a striking demonstration of the potential of the F_{LN}-based data analysis methodology, since all events collected for a given process are used to generate the MFPAD for each selected orientation of the molecule. The 3D plots of the $I(\theta_e,\phi_e)$ MFPADs for the selected orientations illustrate remarkably well the partial wave expansion different for the parallel and perpendicular transitions resulting from the linear combinations of $F_{00}(\theta_e)$ and $F_{20}(\theta_e)$, and including the azimuthal dependence described by the $F_{21}(\theta_e)$ and $F_{22}(\theta_e)$ as soon as the cylindrical symmetry is broken ($\chi \neq 0°$). Expanding the F_{LN} functions in Legendre polynomials enables us to extract the complex dipole matrix elements for the PI transition. Extraction of the $F_{11}(\theta_e)$ function multiplied by the S_3 Stokes parameter, completing the dipole matrix elements, is conveniently presented in the next section where the MP method is applied.

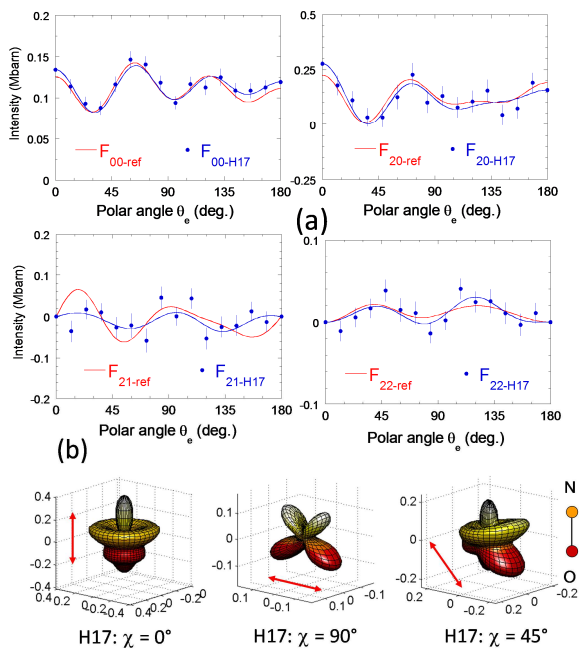

Fig. 5 (a) Measured $F_{00}(\theta_e), F_{20}(\theta_e), F_{21}(\theta_e), F_{22}(\theta_e)$ functions for DPI induced by the harmonic H17 of the APT (blue dots, and line-fit), compared with the $F_{LN}(\theta_e)$ measured at SOLEIL at $h\nu$ = 26.35 eV (red line); both measurements are normalized to the

corresponding MCSCI computed cross section for reaction Eq.5, such that the total cross sections $\int_0^{\pi} F_{00}(\theta_e)\sin(\theta_e)d\theta_e$ are identical (b) $I(\theta_e,\phi_e)$ MFPADs for three meaningful orientations $\chi = 0°, 90°$ featuring the parallel and perpendicular transitions, and $\chi = 45°$ involving their coherent superposition. The emission diagram in the MF results from the interference of the *lλ* partial waves building up the electronic wave function in the continuum for the parallel and perpendicular transitions, described by the complex dipole matrix elements.

As an illustration of the PI dynamics in this region, Figure 6 displays the evolution of the parallel transition with the HH order, scanning the photon excitation energy across the σ* shape resonance of the $NO^+(c^3\Pi)$ ionization channel[48,64], very well predicted by multichannel Schwinger configuration interaction method (MCSCI) when the effects of the dynamic electronic correlation, i.e., the correlated motion of the photoelectron and electrons of the target are included[53,48]. The dominance of the *f* partial wave and the π increase of the phases of the matrix elements can therefore be discussed in this context where significant interchannel coupling occurs. At the maximum of the shape resonance, around 30 eV, i.e. H19, it leads to a strong electron emission anisotropy, favoring electron ejection along the molecular axis in the direction of the O end of the NO molecule.

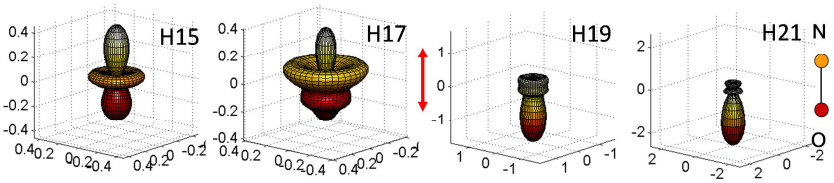

Fig. 6 Evolution of the $I(\theta_e)$ MFPAD for the $\chi = 0°$ orientation featuring the parallel transition across the energy region scanned by harmonics H15-H21 corresponding to the shape resonance of the $NO^+(c^3\Pi)$ ionic state.

These results open perspectives for time-resolved MFPAD studies at the attosecond time scale, with the goal to probe the evolution of e.g., the electronic density in a transient excited molecular state through photoionization. At the same time, the fast and striking evolution of the MFPAD along the shape resonance shown in Fig.6 illustrates the important role of the PI dynamics, i.e., here the influence of the electron-ion scattering process including dynamic electronic correlation.

5. Molecular polarimetry: an *in situ* tool for polarization analysis in high-order harmonic spectroscopy (HHS)

High-harmonic spectroscopy of unaligned SF_6 molecules[45,47,65] pertains to recent experimental and theoretical studies aiming at the extension of this ultrafast metrology to polyatomic molecules[32,66–70], with a focus on the role of non-adiabatic multi-electron dynamics and coherent superposition of multiple channels. Different HHS methods were combined to characterize HHG from the SF_6 generation medium[47], among which the investigation of the spectral dependence of the parameters describing the polarization ellipse of the XUV harmonics. Optical polarimetry measurements based on the Malus' law, in terms of the ellipse orientation and the upper bound ellipticity ε_{ub}, showed unprecedented values ranging between 0.8 and 0.6 for harmonics H13 to H17 for an ellipticity $\varepsilon_{fun} = 0.2$ of the 800 nm driving laser[45]. Based on 2D-TDSE simulations for Ar atoms (see the supplementary information of[45]), such significant values of ellipticities were assigned to the role of resonances, structuring the returning electron wavepacket and increasing the perpendicular component of the HHG dipole, at the radiative recombination step of the HHG process. They were more specifically attributed to the influence of the $5t_{1u} \rightarrow \varepsilon t_{2g}$ shape resonance in the A channel in PI of SF_6 as the main contributor to H13-H17 harmonics[47], based on the complex Kohn computations of valence PI total cross sections involving strong intercoupling effects[71]. The produced elliptically polarized HHG source was subsequently used to measure photoelectron circular dichroism (PECD)[72] on chiral molecules[45], i.e., to characterize the electron emission forward/backward asymmetry along the propagation direction of the light. Such measurements allow to extract the S_3 Stokes parameter, if the PECD is calibrated independently and if the contribution of each HH can be assigned unambiguously in the photoelectron spectra.

We applied the MP method to the analysis of the measured $I(\theta_e,\phi_e,\chi,\gamma)$ MFPADs for PI of NO into the $NO^+(c^3\Pi,(4\sigma)^{-1})$ dissociative state (Eq.5) induced by the APT generated in SF_6 by an elliptically polarized driving IR laser, with the goal of probing the complete polarization state of each HH composing the APT. The motivation is in particular to extract the S_3 Stokes parameter and the related ellipticity ε , to be compared with the values of ε_{ub} obtained via the Malus' law and measured *in situ* on the PLFA beamline. The analysis of the measured $I(\chi,\gamma)$ histograms and the $s_3 \text{ x } F_{11}(\theta_e)$ functions for the four DPI processes induced by the H15-H21 major harmonics proceeds along the lines described in section 2. For the extraction of the S_3 Stokes parameters, we rely on the reference $F_{11}(\theta_e)$ functions which were measured on the DESIRS beamline at SOLEIL at the same photon energies[62]. However one additional step has to be included in the data analysis, which accounts for the modification of the polarization state of the HHGs which is likely to be introduced by optical elements, in particular the toroidal gold mirror which focuses the XUV pulses at the center of the COLTRIMS spectrometer. As mentioned in the experimental section, the action of this mirror has been characterized using the MP method, providing S_1, S_2, S_3 Stokes for a series of known orientations of the incident linearly polarized XUV field (i.e., infrared laser), and modeled with a designed Mueller matrix which includes transmission parameters for the four relevant harmonics. The other optical element crossed by the XUV pulses is the metallic Al filter which has a flat response in the region of interest and should not influence the polarization state. In the data reported in the following the Mueller formalism was used to determine the relevant Stokes parameters upstream from the mirror, based on those directly measured after transmission by the mirror.

Figure 7 illustrates the extraction of the S_3 Stokes parameters for the four harmonics downstream from the mirror: the MFPADs display significant right-left asymmetries which demonstrate that large positive S_3 values are obtained, in particular for H15 and H17.

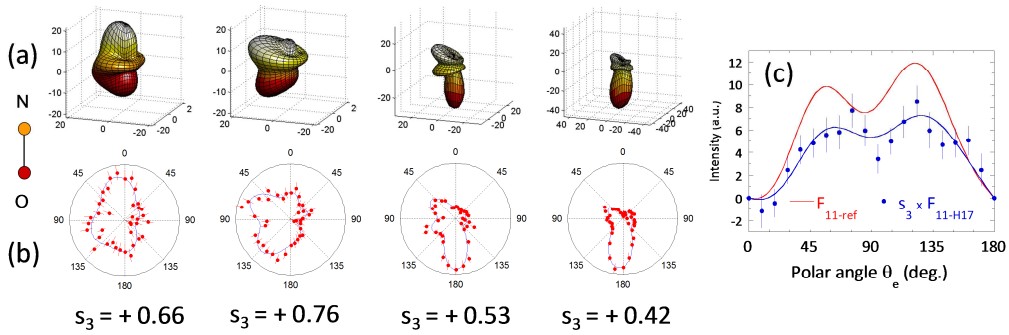

Fig. 7 (a) $I(\theta_e,\phi_e)$ MFPADs for the $(\chi = 90°)$ orientation of the molecular axis relative to the propagation axis of the APT generated by $\varepsilon_{fun} = 0.23$ of the driving laser, for the H15 to H21 harmonics, displaying significant right-left emission anisotropies which reflect the HH dependent S_3 Stokes parameter: the measured values downstream from the mirror are shown at the bottom of the figure, with ±0.05 error bars, while the values upstream from the mirror amount to $S_3 = 0.78,\ 0.77,\ 0.51,\ \text{and}\ 0.22\ (\pm 0.05)$, respectively (b) Cut of the MFPADs in the polarization plane (ϕ_e = 90° or 270°) (c) $-S_3 \text{ x } F_{11}(\theta_e)$ for H17 (blue dots and fit-line) compared to the reference $F_{11}(\theta_e)$ at $h\nu$ = 26.35 eV (red line).

S_1 and S_2 are derived according to the method described in Figure 1. The normalized Stokes vector can then be determined upstream from the mirror, leading to the complete polarization state for each harmonic. In Figure 8 we present the results obtained with the MP method for two ε_{fun} values of opposite sign close to $\varepsilon_{fun} \approx \pm 0.2$ (which we would rather attribute to $\varepsilon_{fun} = 0.23$ and $\varepsilon_{fun} = -0.17$ in the MP measurement), in terms of the polarization ellipse parameters, orientation (ψ) and ellipticity (ε), as well as the degree of polarization P or the amount of unpolarized light s_4. Quantities (ψ) and (ε) can be conveniently compared with the results of optical polarimetry based on Malus' law: the orientation is directly comparable in both MP and OP, while the magnitude of the signed value (ε) in MP is compared with the upper bound value ε_{ub} in OP.

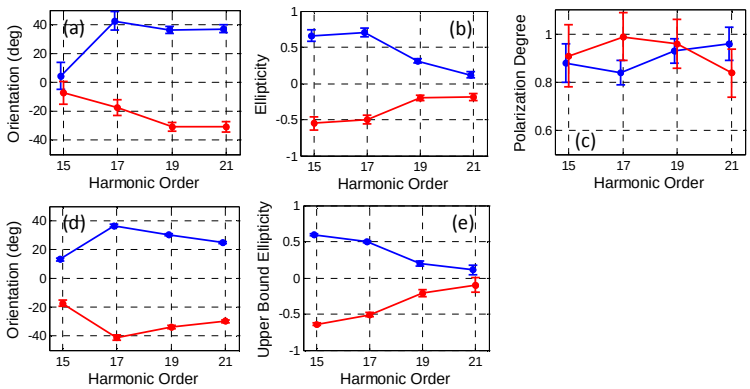

Fig. 8 First row: MP (a) Orientation of the polarization ellipse (ψ) relative to that of the driving laser (b) measured ellipticity (ε) (c) polarization degree, for $\varepsilon_{fun} = 0.23$ (blue dots) and $\varepsilon_{fun} = -0.17$ (red dots).
Second row: OP (d) Orientation of the polarization ellipse (ψ) relative to that of the driving laser (e) ε_{ub} (affecting artificially a negative sign to facilitate a direct comparison with (ε) in MP), for $\varepsilon_{fun} = 0.2$ (blue dots) and $\varepsilon_{fun} = -0.2$ (red dots).

The present results of MP describing the polarization state of HHs produced in unaligned SF_6 molecules from an elliptically polarized driving laser compare fairly well with the previous OP measurements of (ψ) and ε_{ub} reported by Ferré et al.[45,47] and with the OP measurements performed at SLIC- PLFA. We also note that the ε_{fun} ellipticity response of the HHG process estimated from the relative intensities of the H15-H21 spectra, with a relative increase of H15 and H17 when changing the polarization from linear to elliptical, is in good agreement with the findings of Ferré et al.[47]. Measuring the S_3 Stokes parameter provides an unambiguous determination of the ellipticity of each HH, including its sign, here $s_3 \approx 0.8 \pm 0.05$ corresponding to $\varepsilon \approx 0.70 \pm 0.06$ for H15 and H17 while it remains positive and decreases for the higher harmonics. Moreover, it demonstrates that the large ε_{ub} found for H15 and H17 in OP is indeed due to the high degree of ellipticity of the polarization and not to a significant depolarization for these HHs. The determination of s_1 and s_2 provides the orientation of the ellipse (ψ) in the FF, as well as the polarization degree *P* when combined with S_3. The orientation displayed in Fig. 8 as a function of the harmonic order is relative to the reference direction of the infrared driving laser: it strongly increases from about 5° to 40° from H15 to H17, and then remains rather stable. The main trend is in good agreement with the variation shown by the PLFA-OP results, displaying smaller error bars than the MP ones for statistical issues inherent to the present MP experiment, as well as with the results reported by Ferré et al.[47]. We do not observe in the MP and PLFA-OP data the sign change of the orientation angle observed between H15 et H17 by Ferré et al.: this might be attributed to the "quasi-circular" polarization at such HH energies, where the ellipse orientation nearly vanishes leading to larger uncertainties in its determination, or to the high sensitivity of the polarization detailed characteristics attributed to the role of resonances in this energy region. The polarization degree measured in MP may suggest some deviation from the $P = 1$ maximum value for the resonant harmonics 15 and 17, for $\varepsilon_{fun} \approx 0.2$ (or 0.23), not observed for $\varepsilon_{fun} \approx -0.2$ (or -0.17), both displaying big error bars. A higher repetition rate in future experiments will allow increasing the statistics and thus reducing the error bars in order to reach final conclusion on the presence of depolarization in this case. With the direct determination of the signed ellipticity and of the degree of polarization, these results complement those obtained previously for SF_6 and demonstrate the potential of the MP method to access the complete state of polarization of the HHs composing an APT.
The interpretation of the striking fingerprints of the ε_{fun} and harmonic order dependent polarization state of the HHs composing the APT generated on SF_6 molecules, in particular the large ellipticities and strong variation of the ellipse orientation in the H13-H17 range, calls for additional theoretical studies.

6. Conclusion

In the work presented we have reported MFPAD studies based on coincident electron-ion 3D momentum imaging in the context of ultrafast molecular dynamics investigated at the SLIC facility of CEA-Saclay, with two perspectives, namely i) using APT generated in atoms/molecules as a source for PI studies performed at the level of MFPADs, and ii) taking advantage of MFPAD-resolved PI of simple molecules to perform a polarization analysis of the HHG emission in molecules, a major challenge of high harmonic spectroscopy.

The ability to measure $I(\theta_e, \phi_e, \chi)$ complete MFPADs induced by an APT opens perspectives for two-color pump-probe time-resolved MFPAD studies at the attosecond time scale, with the goal to probe the evolution of e.g., the electronic density in a transient excited molecular state through photoionization. Entangled with the intrinsic properties of the ionized molecular orbital, the PI dynamics at play during the electron-ion scattering process has major impact on MFPAD. This points to the need for a thorough description of the PI processes, as aimed by different ab initio theoretical approaches.

This direction calls for extensions of the F_{LN} based method for extraction of the MFPADs to a two(multi)- photon PI process (pump-probe) on the one hand, as well as to non-linear small polyatomic molecules, providing then recoil frame photoelectron angular distributions (RFPADs), on the other hand. This type of extension was discussed recently for e.g., the description of DPI of the NO_2 molecule induced by one-photon[73] and multi-photon[74] absorption. The vibrational dynamics at conical intersections, electronic correlations and quantum interferences, or isomerization reactions, are e.g., some of the key processes which can be advantageously studied at the detailed level of time-resolved RFPADs both experimentally and theoretically in small model molecular systems[42].

In this work, the MP method has been applied to the complete determination of the polarization state of the harmonic comb in APTs generated in unaligned SF_6 molecules by an elliptically polarized driving field. We have investigated two other cases where symmetry breaking in the generation process results in the production of elliptically polarized harmonics, well identified in recent literature, namely HHG driven by two color counter rotating circularly polarized fields in Ar atoms, and HHG driven by linearly polarized light in aligned N_2 molecules [in preparation]. One outcome and issue of these first results is the evaluation of depolarization of the generated HHs, in particular in the study of HHG from aligned molecules. It raises interesting questions on the different possible origins of depolarization [56,57], which will be addressed in future work.

Both above perspectives (i) and (ii) will be pursued, taking advantage of the current development of high repetition rate (>> 1 kHz) HHG sources for future experiments, allowing a significant increase of the statistics.

Finally, the investigation of MFPADs or RFPADs induced by an APT contributes to the ongoing comparison between PI and HHS studies, i.e., the complementary insights on photoinitiated ultrafast electronic and nuclear dynamics in molecules which can be extracted from the two approaches, respectively. In PI, the $I(\theta_e, \phi_e, \chi)$ MFPAD describing photoelectron emission at the microscopic level gives the most complete access to the partial wave resolved complex dipole matrix elements, at each photon energy. On the other hand, in a gas medium HHS observables build up coherently from the microscopic to the macroscopic level, under condition of phase-matching between the nonlinear polarization and the driving field. Gathering theoretical concepts relevant for HHG and PI, the quantitative rescattering theory (QRS) for linear aligned molecules[75,76] and unaligned polyatomic molecules[66] provides an illustrative theoretical framework for the description of the three-steps HHG, which meets the perspective of the present study comparing the outcome of MFPAD-PI and HHS approaches. For example, if the photorecombination step of the HHG process may be considered as time-reversed PI, the transition amplitudes for the two reactions proceed with different boundary conditions: the electron momentum being taken in the direction of the linearly polarized driving field in HHG, whereas photoelectron emission is integrated over all directions of space with respect to the field in PI. Experimental and theoretical perspectives are therefore numerous to strengthen further the fruitful combination of thorough PI and HHS studies.

Acknowledgements

We are very grateful to B. Carré, Y. Mairesse, A. Camper for fruitful discussions and exchanges, as well as for a careful reading of the manuscript (BC). The authors gratefully acknowledge F. Lepetit who very efficiently contributed to the PLFA laser operation at the Saclay Laser-Matter Interaction Center (CEA-SLIC), as well as E. Bouisset, J. Guigand, S. Lupone, N. Tournier (ISMO) for their efficient technical support for maintenance of the COLTRIMS set-up.

This work was supported by the FP7 program LASERLAB-EUROPE, Grant No. 284464; the French National Research Agency (ANR) through the "Laboratoire d'Excellence Physics Atoms Light Matter" (ANR10-LABX-0039-PALM), ATTOWAVE (ANR-09-BLAN-0031-01), "Triangle de la Physique" (ATTOCONTROL 2012-046T), and "Equipement d'excellence ATTOLAB" (ANR11-EQPX0005_ATTOLAB).

RRL acknowledges support of this work by the United States Department of Energy, Office of Science, Basic Energy Science, Geoscience, and Biological Divisions, under Award No. DE-SC0012198.

Notes and references

1 M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, New York, 1980.
2 K. L. Reid, *Mol. Phys.*, 2012, **110**, 131–147.
3 Special issue on molecular-frame photoelectron angular distributions, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.,2012, 45, Issue 19.
4 S. Motoki, J. Adachi, K. Ito, K. Ishii, K. Soejima, A. Yagishita, S. K. Semenov and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 63003.
5 O. Geßner, Y. Hikosaka, B. Zimmermann, A. Hempelmann, R. R. Lucchese, J. H. D. Eland, P.-M. Guyon and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 193002.
6 M. Lebech, J. C. Houver, D. Dowek and R. R. Lucchese, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 73001.
7 A. Landers, T. Weber, I. Ali, A. Cassimi, M. Hattass, O. Jagutzki, A. Nauert, T. Osipov, A. Staudte, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 13002.
8 T. Jahnke, T. Weber, A. L. Landers, A. Knapp, S. Schössler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, A. Czasch, T. Osipov, E. Arenholz, A. T. Young, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, J. Rösch, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 73002.
9 T. Osipov, T. N. Rescigno, T. Weber, S. Miyabe, T. Jahnke, A. S. Alnaser, M. P. Hertlein, O. Jagutzki, L. P. H. Schmidt, M Schöffler, L. Foucar, S. Schössler, T. Havermeier, M. Odenweller, S. Voss, B. Feinberg, A. L. Landers, M. H. Prior, R Dörner, C. L. Cocke and A. Belkacem, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, 2008, **41**, 91001.
10 X.-J. Liu, H. Fukuzawa, T. Teranishi, A. De Fanis, M. Takahashi, H. Yoshida, A. Cassimi, A. Czasch, L. Schmidt, R. Dörner, K. Wang, B. Zimmermann, V. McKoy, I. Koyano, N. Saito and K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 83001.
11 K. Veyrinas, C. Elkharrat, S. Marggi Poullain, N. Saquet, D. Dowek, R. R. Lucchese, G. A. Garcia and L. Nahon, *Phys. Rev. A*, 2013, **88**, 63411.
12 L. Nahon and C. Alcaraz, *Appl. Opt.*, 2004, **43**, 1024–1037.
13 L. Nahon, N. de Oliveira, G. A. Garcia, J.-F. Gil, B. Pilette, O. Marcouillé, B. Lagarde and F. Polack, *J. Synchrotron Radiat.*, 2012, **19**, 508–520.
14 F. Schäfers, H.-C. Mertins, A. Gaupp, W. Gudat, M. Mertin, I. Packe, F. Schmolla, S. Di Fonzo, G. Soullié, W. Jark, R. Walker, X. Le Cann, R. Nyholm and M. Eriksson, *Appl. Opt.*, 1999, **38**, 4074–4088.
15 E. Allaria, B. Diviacco, C. Callegari, P. Finetti, B. Mahieu, J. Viefhaus, M. Zangrando, G. De Ninno, G. Lambert, E. Ferrari, J. Buck, M. Ilchen, B. Vodungbo, N. Mahne, C. Svetina, C. Spezzani, S. Di Mitri, G. Penco, M. Trovó, W. M. Fawley, P. R. Rebernik, D. Gauthier, C. Grazioli, M. Coreno, B. Ressel, A. Kivimäki, T. Mazza, L. Glaser, F. Scholz, J. Seltmann, P. Gessler, J. Grünert, A. De Fanis, M. Meyer, A. Knie, S. P. Moeller, L. Raimondi, F. Capotondi, E. Pedersoli, O. Plekan, M. B. Danailov, A. Demidovich, I. Nikolov, A. Abrami, J. Gautier, J. Lüning, P. Zeitoun and L. Giannessi, *Phys. Rev. X*, 2014, **4**, 41040.
16 T. Mazza, M. Ilchen, A. J. Rafipoor, C. Callegari, P. Finetti, O. Plekan, K. C. Prince, R. Richter, M. B. Danailov, A. Demidovich, G. De Ninno, C. Grazioli, R. Ivanov, N. Mahne, L. Raimondi, C. Svetina, L. Avaldi, P. Bolognesi, M. Coreno, P. O'Keeffe, M. Di Fraia, M. Devetta, Y. Ovcharenko, T. Möller, V. Lyamayev, F. Stienkemeier, S. Düsterer, K. Ueda, J. T. Costello, A. K. Kazansky, N. M. Kabachnik and M. Meyer, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3648.
17 L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 2004.
18 N. Berova, K. Nakanishi and R. Woody, *Circular Dichroism: Principles and Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000.
19 F. Krausz and M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 163–234.
20 Y. H. Jiang, A. Rudenko, O. Herrwerth, L. Foucar, M. Kurka, K. U. Kühnel, M. Lezius, M. F. Kling, J. van Tilborg, A. Belkacem, K. Ueda, S. Düsterer, R. Treusch, C. D. Schröter, R. Moshammer and J. Ullrich, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 263002.
21 J. Ullrich, A. Rudenko and R. Moshammer, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2012, **63**, 635–660.
22 B. Erk, R. Boll, S. Trippel, D. Anielski, L. Foucar, B. Rudek, S. W. Epp, R. Coffee, S. Carron, S. Schorb, K. R. Ferguson, M. Swiggers, J. D. Bozek, M. Simon, T. Marchenko, J. Küpper, I. Schlichting, J. Ullrich, C. Bostedt, D. Rolles and A. Rudenko, *Science*, 2014, **345**, 288–291.
23 R. Boll, A. Rouzée, M. Adolph, D. Anielski, A. Aquila, S. Bari, C. Bomme, C. Bostedt, J. D. Bozek, H. N. Chapman, L. Christensen, R. Coffee, N. Coppola, S. De, P. Decleva, S. W. Epp, B. Erk, F. Filsinger, L. Foucar, T. Gorkhover, L. Gumprecht, A. Hömke, L. Holmegaard, P. Johnsson, J. S. Kienitz, T. Kierspel, F. Krasniqi, K.-U. Kühnel, J. Maurer, M. Messerschmidt, R. Moshammer, N. L. M. Müller, B. Rudek, E. Savelyev, I. Schlichting, C. Schmidt, F. Scholz, S. Schorb, J. Schulz, J. Seltmann, M. Stener, S. Stern, S. Techert, J. Thøgersen, S. Trippel, J. Viefhaus, M. Vrakking, H. Stapelfeldt, J. Küpper, J. Ullrich, A. Rudenko and D. Rolles, *Faraday Discuss.*, 2014, **171**, 57–80.
24 M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann and F. Krausz, *Nature*, 2002, **419**, 803–807.
25 S. Gilbertson, S. D. Khan, Y. Wu, M. Chini and Z. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 93902.
26 G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Pérez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Swoboda, 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*, 2010, **465**, 763–766.
27 A. Wirth, M. T. Hassan, I. Grguraš, 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*, 2011, **334**, 195–200.
28 P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 1994–1997.
29 K. J. Schafer, B. Yang, L. F. DiMauro and K. C. Kulander, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**, 1599–1602.
30 J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum and D. M. Villeneuve, *Nature*, 2004, **432**, 867–871.
31 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, *Nat. Phys.*, 2010, **6**, 200–206.

32 O. Smirnova, Y. Mairesse, S. Patchkovskii, N. Dudovich, D. Villeneuve, P. Corkum and M. Y. Ivanov, *Nature*, 2009, **460**, 972–977.
33 C. Vozzi, M. Negro, F. Calegari, G. Sansone, M. Nisoli, S. De Silvestri and S. Stagira, *Nat. Phys.*, 2011, **7**, 822–826.
34 N. L. Wagner, A. Wüest, I. P. Christov, T. Popmintchev, X. Zhou, M. M. Murnane and H. C. Kapteyn, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2006, **103**, 13279–13285.
35 H. J. Wörner, J. B. Bertrand, B. Fabre, J. Higuet, H. Ruf, A. Dubrouil, S. Patchkovskii, M. Spanner, Y. Mairesse, V. Blanchet, E. Mével, E. Constant, P. B. Corkum and D. M. Villeneuve, *Science*, 2011, **334**, 208–212.
36 P. Hockett, C. Z. Bisgaard, O. J. Clarkin and A. Stolow, *Nat. Phys.*, 2011, **7**, 612–615.
37 A. Rouzée, F. Kelkensberg, W. K. Siu, G. Gademann, R. R. Lucchese and M. J. J. Vrakking, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, 2012, **45**, 74016.
38 P. Billaud, M. Géléoc, Y. J. Picard, K. Veyrinas, J. F. Hergott, S. Marggi Poullain, P. Breger, T. Ruchon, M. Roulliay, F. Delmotte, F. Lepetit, A. Huetz, B. Carré and D. Dowek, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, 2012, **45**, 194013.
39 F. Martin, J. Fernandez, T. Havermeier, L. Foucar, T. Weber, K. Kreidi, M. Schoffler, L. Schmidt, T. Jahnke, O. Jagutzki, A. Czasch, E. P. Benis, T. Osipov, A. L. Landers, A. Belkacem, M. H. Prior, H. Schmidt-Bocking, C. L. Cocke and R. Dorner, *Science*, 2007, **315**, 629–633.
40 D. Dowek, J. F. Pérez-Torres, Y. J. Picard, P. Billaud, C. Elkharrat, J. C. Houver, J. L. Sanz-Vicario and F. Martín, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 233003.
41 A. Fischer, A. Sperl, P. Cörlin, M. Schönwald, H. Rietz, A. Palacios, A. González-Castrillo, F. Martín, T. Pfeifer, J. Ullrich, A. Senftleben and R. Moshammer, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**, 213002.
42 A. Stolow, *Faraday Discuss.*, 2013, **163**, 9–32.
43 X. Zhou, R. Lock, N. Wagner, W. Li, H. C. Kapteyn and M. M. Murnane, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 73902.
44 Y. Mairesse, J. Higuet, N. Dudovich, D. Shafir, B. Fabre, E. Mével, E. Constant, S. Patchkovskii, Z. Walters, M. Y. Ivanov and O. Smirnova, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 213601.
45 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. Weber, T. Ruchon, V. Blanchet and Y. Mairesse, *Nat. Photonics*, 2015, **9**, 93–98.
46 O. Kfir, P. Grychtol, E. Turgut, R. Knut, D. Zusin, D. Popmintchev, T. Popmintchev, H. Nembach, J. M. Shaw, A. Fleischer, H. Kapteyn, M. Murnane and O. Cohen, *Nat. Photonics*, 2015, **9**, 99–105.
47 A. Ferré, A. E. Boguslavskiy, M. Dagan, V. Blanchet, B. D. Bruner, F. Burgy, A. Camper, D. Descamps, B. Fabre, N. Fedorov, J. Gaudin, G. Geoffroy, J. Mikosch, S. Patchkovskii, S. Petit, T. Ruchon, H. Soifer, D. Staedter, I. Wilkinson, A. Stolow, N. Dudovich and Y. Mairesse, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 5952.
48 M. Lebech, J. C. Houver, A. Lafosse, D. Dowek, C. Alcaraz, L. Nahon and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 9653–9663.
49 D. Dowek and R. R. Lucchese, in *Dynamical Processes in Atomic and Molecular Physics*, Bentham, Bussum, The Netherlands, 2012, pp. 57–95.
50 A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, O. Jagutzki, L. Spielberger, M. Vervloet, J. C. Houver and D. Dowek, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 5987–5990.
51 M. Lebech, J. C. Houver and D. Dowek, *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, **73**, 1866–1874.
52 W. B. Li, R. Montuoro, J. C. Houver, L. Journel, A. Haouas, M. Simon, R. R. Lucchese and D. Dowek, *Phys. Rev. A*, 2007, **75**, 52718.
53 R. R. Lucchese, A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, M. Lebech, G. Raseev and D. Dowek, *Phys. Rev. A*, 2002, **65**, 20702.
54 D. Dowek, M. Lebech, J. C. Houver and R. R. Lucchese, *Mol. Phys.*, 2007, **105**, 1757–1768.
55 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.*, 2015, **86**, 33108.
56 P. Antoine, A. L'Huillier, M. Lewenstein, P. Salières and B. Carré, *Phys. Rev. A*, 1996, **53**, 1725–1745.
57 H. Ruf, C. Handschin, R. Cireasa, N. Thiré, A. Ferré, S. Petit, D. Descamps, E. Mével, E. Constant, V. Blanchet, B. Fabre and Y. Mairesse, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**, 83902.
58 M. Gisselbrecht, A. Huetz, M. Lavollée, T. J. Reddish and D. P. Seccombe, *Rev. Sci. Instrum.*, 2005, **76**, 13105.
59 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.*, 2008, **41**, 65601.
60 A. Lafosse, J. C. Brenot, A. V. Golovin, P. M. Guyon, K. Hoejrup, J. C. Houver, M. Lebech and D. Dowek, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 6605–6617.
61 K. Veyrinas, PhD Thesis, Université Paris-Sud 11, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 2015.
62 In preparation.
63 Y. Iida, F. Carnovale, S. Daviel and C. E. Brion, *Chem. Phys.*, 1986, **105**, 211–225.
64 R. E. Stratmann, R. W. Zurales and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 8989–9000.
65 B. Manschwetus, N. Lin, J. Rothhardt, R. Guichard, T. Auguste, A. Camper, P. Breger, J. Caillat, M. Géléoc, T. Ruchon, R. Taïeb, B. Carré and P. Salières, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 6111–6122.
66 A.-T. Le, R. R. Lucchese and C. D. Lin, *Phys. Rev. A*, 2013, **87**, 63406.
67 R. Torres, N. Kajumba, J. G. Underwood, J. S. Robinson, S. Baker, J. W. G. Tisch, R. de Nalda, W. A. Bryan, R. Velotta, C. Altucci, I. C. E. Turcu and J. P. Marangos, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 203007.
68 O. Smirnova, S. Patchkovskii, Y. Mairesse, N. Dudovich, D. Villeneuve, P. Corkum and M. Y. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 63601.
69 M. C. H. Wong, A.-T. Le, A. F. Alharbi, A. E. Boguslavskiy, R. R. Lucchese, J.-P. Brichta, C. D. Lin and V. R. Bhardwaj, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**, 33006.
70 M. Negro, M. Devetta, D. Faccialá, S. D. Silvestri, C. Vozzi and S. Stagira, *Faraday Discuss.*, 2014, **171**, 133–143.
71 J. Jose, R. R. Lucchese and T. N. Rescigno, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 204305.
72 L. Nahon, G. A. Garcia and I. Powis, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2015, **204**, 322–334.
73 D. Toffoli, R. R. Lucchese, M. Lebech, J. C. Houver and D. Dowek, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 54307.

74 S. Marggi Poullain, C. Elkharrat, W. B. Li, K. Veyrinas, J. C. Houver, C. Cornaggia, T. N. Rescigno, R. R. Lucchese and D. Dowek, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, 2014, **47**, 124024.
75 A.-T. Le, R. R. Lucchese, M. T. Lee and C. D. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 203001.
76 A.-T. Le, R. R. Lucchese, S. Tonzani, T. Morishita and C. D. Lin, *Phys. Rev. A*, 2009, **80**, 13401.

Article II

Attosecond dynamics through a Fano resonance : Monitoring the birth of a photoelectron

V. Gruson, L. Barreau, Á. Jiménez-Galan, F. Risoud, J. Caillat, A. Maquet, B. Carré, F. Lepetit, J.-F. Hergott, T. Ruchon, L. Argenti, R. Taïeb, F. Martín, P. Salières.

Science **354**, 734-738 (2016), DOI :10.1126/science.aah5188.

CHEMICAL PHYSICS

Attosecond dynamics through a Fano resonance: Monitoring the birth of a photoelectron

V. Gruson,[1*] L. Barreau,[1*] Á. Jiménez-Galan,[2] F. Risoud,[3] J. Caillat,[3] A. Maquet,[3] B. Carré,[1] F. Lepetit,[1] J.-F. Hergott,[1] T. Ruchon,[1] L. Argenti,[2†] R. Taïeb,[3] F. Martín,[2,4,5‡] P. Salières[1‡]

The dynamics of quantum systems are encoded in the amplitude and phase of wave packets. However, the rapidity of electron dynamics on the attosecond scale has precluded the complete characterization of electron wave packets in the time domain. Using spectrally resolved electron interferometry, we were able to measure the amplitude and phase of a photoelectron wave packet created through a Fano autoionizing resonance in helium. In our setup, replicas obtained by two-photon transitions interfere with reference wave packets that are formed through smooth continua, allowing the full temporal reconstruction, purely from experimental data, of the resonant wave packet released in the continuum. In turn, this resolves the buildup of the autoionizing resonance on an attosecond time scale. Our results, in excellent agreement with ab initio time-dependent calculations, raise prospects for detailed investigations of ultrafast photoemission dynamics governed by electron correlation, as well as coherent control over structured electron wave packets.

Tracking electronic dynamics on the attosecond time scale and angstrom length scale is a key to understanding and controlling the quantum mechanical underpinnings of physical and chemical transformations (*1*). One of the most fundamental electronic processes in this context is photoionization, the dynamics of which are fully encoded in the released electron wave packet (EWP) and the final ionic state. The development of broadband coherent sources of attosecond pulses has opened the possibility of investigating these processes with attosecond resolution. On such a short time scale, few techniques (*2*–*5*) are able to provide access to both spectral amplitude and phase. The spectral derivative of the phase, the group delay, is a practical quantity for describing general wave packet properties reflecting the ionization dynamics. Recently, photoemission delays have been measured in a variety of systems: noble gas atoms (*6*–*8*), molecules (*9*), and solids (*10*). In the gas phase, these attosecond delays give insight into the scattering of the electron in the ionic potential; in the solid state, they provide information on the transport dynamics toward the surface. However, the physical relevance of group delays is restricted to fairly unstructured wave packets.

The necessity to go beyond simple delays arises for more complex ionization dynamics when the broadband excitation encompasses continuum structures associated with, for example, autoionizing states, shape resonances, and Cooper minima (*11*–*13*). These structures induce strong spectral variations of the amplitude and phase of the EWP corresponding to different time scales, ranging from the attosecond to the femtosecond domains. In general, the long-term evolution of the EWP amplitude [e.g., the lifetime of Fano autoionizing resonances (*14*)] can be characterized directly in the time domain (*15*), or in the spectral domain with the use of conventional spectroscopic techniques (*16*). However, the EWP phase is required for reconstruction of the full ionization dynamics. In particular, the short-term response associated with broadband excitation remains unexplored (*17*). It is mainly determined by the spectral phase variation over the resonance bandwidth, which has so far not been measured. An additional difficulty is that the characterization techniques often involve strong infrared probe fields that (i) strongly perturb the resonant structures (*18*–*20*) so that the field-free intrinsic dynamics cannot be accessed, and (ii) require elaborate theoretical input for decoding the electron spectrograms (*21*).

Here, we extend attosecond photoionization spectroscopy to the full reconstruction of the time-dependent EWPs produced by coherent broadband excitation through resonant structures. To this end, we have developed a perturbative interferometric scheme enabling the direct measurement of the spectral amplitude and phase of the unperturbed resonant EWP. Interferences between the latter and a reference nonresonant EWP are achieved through two-photon replicas obtained by photoionizing the target with an extreme ultraviolet (XUV) harmonic comb combined with the mid-infrared (MIR) fundamental field. This spectrally resolved technique is easy to implement and offers straightforward access to the EWP characteristics without complex analysis or theoretical input. We apply it to the investigation of the test case of the doubly excited 2s2p autoionizing resonance of helium, for which ab initio time-dependent calculations can be performed (*22*, *23*), thereby providing a benchmark for our experimental study.

Autoionization occurs when a system is excited in structured spectral regions where resonant states are embedded into a continuum. The system can then either directly ionize or transiently remain in the resonant bound state before ionizing. Coupling between the resonant state and continuum states of the same energy through configuration interaction leads to the well-known Fano spectral line shapes (*14*). Of particular interest is the autoionization decay from doubly excited states (*16*) that is a direct consequence of the electron-electron repulsion. Using our spectrally resolved technique, we directly access the complete ionization dynamics (including interferences at birth time) and monitor the resonance buildup on a subfemtosecond time scale—an endeavor of attosecond science (*17*, *24*).

The concept of the method is shown in Fig. 1A. We photoionize helium with a comb of mutually coherent odd harmonics derived from an optical parametric amplifier (OPA) MIR source. The harmonic of order 63 (H_{63}) is driven into the 2s2p resonance, at 60.15 eV from the ground state, by tuning the OPA central wavelength λ_{OPA} to 1295 nm. Because the harmonic width (400 meV) is much larger than the resonance width (Γ = 37 meV), a broad resonant EWP with complex spectral amplitude $A_R(E)$ is produced. Simultaneously, nonresonant EWPs are created by the neighboring harmonics H_{61} and H_{65} in smooth regions of the continuum; each of these can serve as a reference, denoted $A_{NR}(E)$, to probe the resonant EWP.

To induce interference, we use two-photon transitions to create replicas that spectrally overlap with each other. A weak fraction of the fundamental MIR pulse, of angular frequency $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_{OPA}$, is superimposed on the harmonic comb with a delay τ. Its intensity ($\sim 2 \times 10^{11}$ W/cm^2) is sufficiently high to induce perturbative two-photon XUV-MIR transitions but is low enough to avoid transitions involving more than one MIR photon [e.g., depletion of the doubly excited state by multiphoton ionization (*15*), or distortion of the resonance line shape (*19*)]. Most important, the MIR spectral width (26 meV) is smaller than both the harmonic and resonance widths, ensuring that each EWP produced in the two-photon process is a faithful, spectrally shifted, replica of the unperturbed EWP produced in

[1]LIDYL, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-Sur-Yvette, France. [2]Departamento de Química, Módulo 13, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain. [3]Sorbonne Université, UPMC Université Paris 6, UMR 7614, Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, 75231 Paris Cedex 05, France, and CNRS, UMR 7614, LCPMR, Paris, France. [4]Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia (IMDEA-Nanociencia), Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain. [5]Condensed Matter Physics Center (IFIMAC), Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain.
*These authors contributed equally to this work. †Present address: Department of Physics and CREOL, University of Central Florida, Orlando, FL 32816, USA. ‡Corresponding author. Email: fernando.martin@uam.es (F.M.); pascal.salieres@cea.fr (P.S.)

the XUV one-photon process. Because of the frequency relation between the odd-harmonic XUV comb and the fundamental MIR laser, the resonant EWP upshifted by absorption of a MIR photon, $A_{R+1}(\tau, E + \hbar\omega_0) \propto A_R(E) \exp(i\omega_0\tau)$, and the reference EWP downshifted by stimulated emission of a MIR photon, $A_{NR-1}(\tau, E + \hbar\omega_0) \propto A_{NR}(E + 2\hbar\omega_0) \exp(-i\omega_0\tau)$, coherently add up in the single sideband (SB_{64}) that lies between the lines associated with H_{63} and H_{65}. Similarly, the resonant EWP downshifted by emission of a MIR photon interferes in sideband SB_{62} with the EWP upshifted by absorption of a MIR photon from H_{61}. We designate E the photoelectron energy in the resonant EWP, and $\overline{E} = E \pm \hbar\omega_0$ the photoelectron energy of the resonant EWP replicas in SB_{64} and SB_{62}, respectively.

The spectrum of these sidebands is thus modulated by the interference between the resonant and nonresonant replicas, depending on the XUV-MIR delay τ (*25*). For SB_{64}, the spectrum is given by

$$\begin{aligned} S_{64}(\tau,\overline{E}) &= |A_{R+1}(\tau,\overline{E}) + A_{NR-1}(\tau,\overline{E})|^2 \\ &= |A_{R+1}(\overline{E})|^2 + |A_{NR-1}(\overline{E})|^2 + \\ &\quad 2|A_{R+1}(\overline{E})||A_{NR-1}(\overline{E})| \\ &\quad \times \cos[2\omega_0\tau + \Delta\varphi_{64}(\overline{E}) + \Delta\eta_{scat}(\overline{E})] \end{aligned} \tag{1}$$

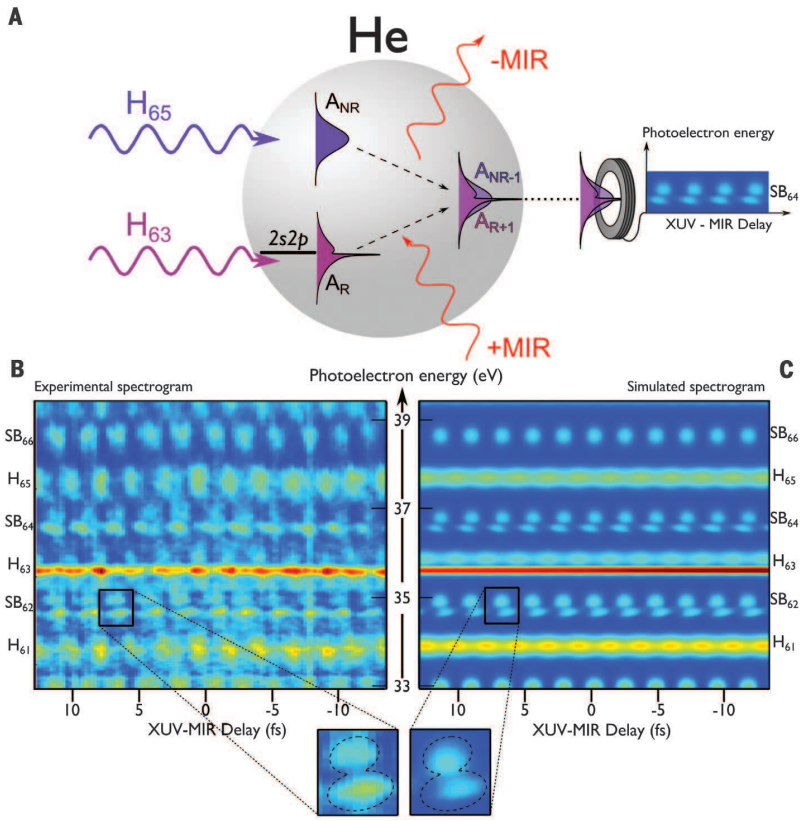

Fig. 1. Principle and resulting spectrogram of spectrally resolved attosecond electron interferometry for the complete characterization of resonant EWPs. (**A**) Principle of the electron interferometry technique. Resonant A_R and reference nonresonant A_{NR} EWPs are produced by successive coherent harmonics. Replicas of these EWPs are created at the same final energy by two-photon transitions induced by a weak fundamental MIR field, where the atom absorbs a MIR photon, leading to the A_{R+1} EWP, or emits a MIR photon, leading to the A_{NR-1} EWP. The spectrally resolved interferences are measured in a time-of-flight electron spectrometer as a function of the XUV-MIR delay τ, controlled with interferometric accuracy; these interferences provide access to the spectral phase of the resonant A_R EWP. (**B** and **C**) Experimental spectrogram (B) and theoretical spectrogram (C) in the 33- to 39-eV region for a 1295-nm OPA wavelength (*25*). H_{63} overlaps the 2s2p resonance of helium located 60.15 eV above the ground state (E_R = 35.55 eV). Single-photon ionization by the odd harmonic orders results in main lines spaced by twice the MIR photon energy, $2\hbar\omega_0$ = 1.92 eV. Between these lines appear sidebands corresponding to two-photon ionization. The oscillations of the two sidebands on both sides of the resonant H_{63} (i.e., SB_{62} and SB_{64}) encode the spectral phase of the resonant EWP. A close-up of one SB_{62} beating shows the structured shape of this resonant EWP and the dephasing of the oscillations of the different spectral components.

where the two contributions to the replicas' relative phase are (i) $2\omega_0\tau$, the phase introduced by the absorption or simulated emission of the MIR photon, and (ii) the relative phase between the initial one-photon EWPs. The latter is split into $\Delta\varphi_{64}(\overline{E}) = \varphi_{65}(\overline{E} + \hbar\omega_0) - \varphi_{63}(\overline{E} - \hbar\omega_0)$, the phase difference between the two ionizing harmonics, and $\Delta\eta_{scat}(\overline{E}) = \eta_{scat}(\overline{E} + \hbar\omega_0) - \eta_{scat}(\overline{E} - \hbar\omega_0)$, the difference between the nonresonant and resonant scattering phases of the two intermediate states. In our conditions, the variations over the sideband width of both $\Delta\varphi_{64}(\overline{E})$ and $\eta_{scat}(\overline{E} + \hbar\omega_0)$ are negligible in comparison with that of the resonant scattering phase $\eta_{scat}(\overline{E} - \hbar\omega_0)$ (*25*). The latter contains information about the scattering of the photoelectron by the remaining core, including strongly correlated scattering by the other electron close to the resonance. This phase is the measurable quantity addressed by our study.

Using a high-resolution (~1.9%) magnetic-bottle spectrometer with a length of 2 m, we have access to the photoelectron spectrogram—electron yield as a function of energy E and delay τ—spectrally resolved within the harmonics and sideband widths (Fig. 1B). As a result of its large bandwidth, H_{63} produces a photoelectron spectrum exhibiting a double structure with a Fano-type resonant peak and a smoother peak. This shape is replicated on each of the closest resonant sidebands (SB_{62} and SB_{64}). Strikingly, the components of the double structure oscillate with different phases when τ is varied, in both SB_{62} and SB_{64}.

These phase variations are further evidenced by a spectrally resolved analysis: For each sampled energy within the sideband width, we perform a Fourier transform of $S_{63\pm1}(\tau, E + \hbar\omega_0)$ with respect to τ to extract the amplitude and phase of the component oscillating at $2\omega_0$ (see Eq. 1 and Fig. 2). The SB_{62} phase shows a strong increase of ~1 rad within the resonant peak, followed by a sudden drop at the amplitude minimum ($\overline{E}$ ~ 34.75 eV), and a rather flat behavior under the smooth peak. The SB_{64} phase has a very similar shape and magnitude but with an opposite sign due to opposite configuration of the resonant and reference EWPs in the interferometer. This correspondence confirms the direct imprint of the intermediate resonance on the neighboring sidebands.

The $2\omega_0$ component of the resonant sidebands thus provides a good measure of the $|A_R(E)| \exp[i\eta_{scat}(E)]$ EWP that would result from one-photon Fourier-limited excitation. This allows a detailed study of the temporal characteristics of resonant photoemission, in particular of the electron flux into the continuum, through the direct reconstruction of this EWP in the time domain:

$$\tilde{A}_R(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} |A_R(E)| \exp[i\eta_{scat}(E)] \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right) dE \tag{2}$$

The temporal profile obtained from SB_{64} is shown in Fig. 3A. It presents a strong peak at the

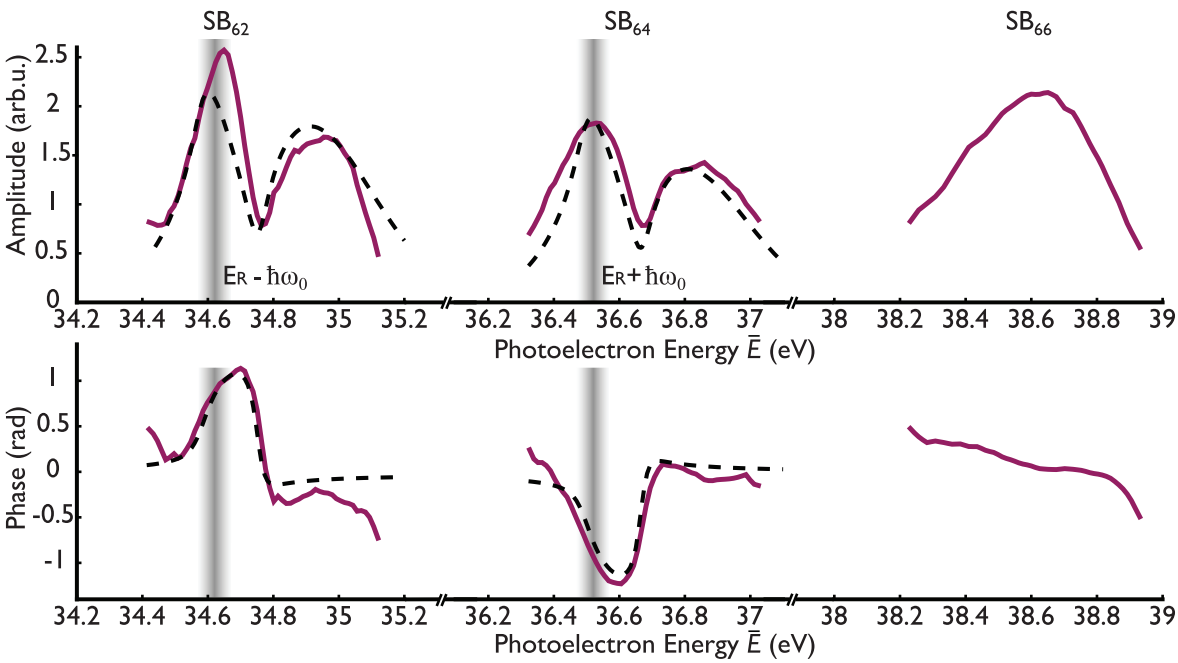

Fig. 2. Resonant EWP in the spectral domain. Upper and lower panels respectively show spectral amplitude and phase of the $2\omega_0$ component of SB_{62} (left), SB_{64} (center), and SB_{66} (right) from the spectrograms in Fig. 1, B and C. The phase origin is set to 0 by removing the linear variation due to the ionizing harmonic radiation (attochirp) (*30*). The experimental data (purple curves) show very good agreement with the simulations (dashed black lines). The resonance position shifted by one MIR photon is indicated in gray. The measured spectral amplitudes and phases of the resonant SB_{62} and SB_{64} are easily related to the amplitude $|A_R(E)|$ and phase $\eta_{scat}(E)$ of the resonant one-photon EWP (see Eq. 1). The main limitation comes from the current spectrometer resolution (in our conditions, a relative resolution of ~1.9% resulting in a width of ~190 meV at 10 eV) that broadens the resonant peak and its phase variations. The nonresonant SB_{66} exhibits a Gaussian amplitude (which mostly reflects the ionizing XUV spectral profile) and a smooth close-to-linear phase. This provides a temporal reference for the ionization dynamics.

origin—given by the maximum of the Fourier transform of the nonresonant SB_{66} (*25*)—followed by a deep minimum around 4 fs and then a revival with a decay within ~10 fs. The presence of a fast phase jump (~2 rad within ~2 fs) at the position of the minimum indicates that it results from a destructive interference between two wave packet components, the origin of which is detailed below.

To benchmark the measured data, we theoretically investigated the multicolor XUV + MIR ionization of He in the vicinity of the 2s2p resonance. Fully correlated ab initio time-dependent calculations (*22*) were used to validate an analytical model of the two-photon transitions accounting for the actual pulses' bandwidths (*23*). The simulated photoelectron spectrogram, taking into account the spectrometer resolution, remarkably reproduces the structured shape of the resonant sidebands as well as the dephasing between their two components (Fig. 1C). The analysis of the $2\omega_0$ oscillations of SB_{62} and SB_{64} gives spectral phase variations in excellent agreement with the experimental data (Fig. 2). The temporal profile $\tilde{A}_R(t)$ obtained by Fourier transform (Fig. 3) is also well reproduced, with a smaller revival but a similar decay time of ~10 fs. This reduced effective lifetime is a direct consequence of the finite spectrometer resolution. When the latter is assumed infinite, the time profile has the same behavior at short times but a longer decay, corresponding to the 17-fs lifetime of the resonance. Analytical calculations show that in our conditions, the reconstructed EWP does mirror the one-photon resonant EWP (*25*). These findings confirm that, except for a faster decay of the long-term tail due to our current electron spectrometer resolution, the essential physics of the early time frame of EWP creation is directly accessed from purely experimental data.

To further highlight the insight provided by this experimental technique, we undertook an in-depth analysis of the measured EWP characteristics in terms of Fano's formalism for autoionization (*14*). Resonant ionization can be described as the interference between two distinct paths: (i) the direct transition to the continuum, and (ii) the resonant transition through the doubly excited state that eventually decays in the continuum through configuration interaction within the resonance lifetime (Fig. 3B). The normalized total transition amplitude can then be written as the coherent sum of two contributions, a constant background term and a Breit-Wigner amplitude for the resonance:

$$R(E) = \frac{\varepsilon + q}{\varepsilon + i} = 1 + \frac{q - i}{\varepsilon + i} \qquad (3)$$

where $\varepsilon = 2(E - E_R)/\Gamma$ is the reduced energy detuning from the resonance at energy E_R, in units of its half width $\Gamma/2$. The Fano parameter q [−2.77 for the He(2s2p) resonance (*16*)] measures the relative weight of the two paths. Their interference leads to the well-known asymmetric Fano line shape $|R(E)|^2$ and to the resonant scattering phase: $\eta_{scat}(E) = \arg R(E) = \mathrm{atan}(\varepsilon) + \pi/2 - \pi\Theta(\varepsilon + q)$, where Θ is the Heaviside function. This phase is experimentally accessed here (Fig. 2).

The spectral amplitude of an EWP created by Gaussian harmonic excitation $H(E)$ is given by $R(E)H(E)$. Its temporal counterpart is $\tilde{A}_R(t) = [\tilde{R} * \tilde{H}](t)$, where $\tilde{R}(t)$ and $\tilde{H}(t)$ are Fourier transforms of the spectral amplitudes, in particular

$$\tilde{R}(t) = \delta(t) - i\frac{\Gamma}{2\hbar}(q - i)\exp\left[-\left(\frac{iE_R}{\hbar} + \frac{\Gamma}{2\hbar}\right)t\right]\Theta(t) \qquad (4)$$

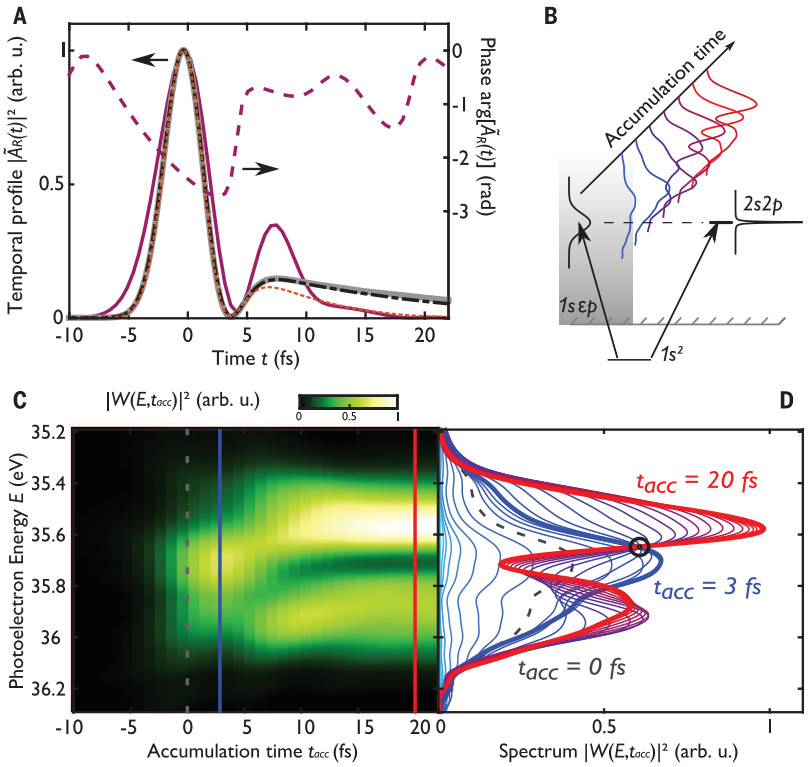

Fig. 3. Resonant EWP in the time domain and time-resolved reconstruction of the resonance buildup. (**A**) Temporal profile of the resonant EWP obtained by Fourier transform of the SB_{64} data (i) from the experimental spectrogram (solid purple curve) and corresponding temporal phase (dashed purple curve), and (ii) from the simulated spectrogram, taking into account (dotted orange curve), or not (dot-dashed black curve), the finite spectrometer resolution. The latter fully coincides with the one-photon resonant EWP profile from a direct analytical calculation (solid gray curve) (*25*), thereby demonstrating the validity of our interferometric technique. (**B**) Illustration of the formation dynamics of the resonant spectrum resulting from interference between the two paths in the Fano autoionization model. (**C**) Reconstruction of the time-resolved buildup of the resonant spectrum using the time-energy analysis introduced in Eq. 5. The photoelectron spectrum is plotted as a function of the upper temporal limit (accumulation time t_{acc}) used for the inverse Fourier transform. The dashed gray curve, solid blue curve, and solid red curve indicate accumulation times of 0, 3, and 20 fs, respectively. (**D**) Lineouts of (C) every 1 fs. This figure evidences first the growth of the direct path until a maximum is reached at ~3 fs (blue curves), and then the increasing spectral interference with the resonant path that finally results in the Fano line shape (red curves). At 35.6 eV, an isosbestic-like point is crossed by all curves from 3 fs onward (black circle), evidencing a position in the final line shape where only the direct path contributes.

(*24*). The temporal profile $\tilde{A}_R(t)$ thus decomposes into a Gaussian nonresonant term and a resonant contribution, like our experimental data (Fig. 3A). The destructive temporal interference between the two terms leads to the amplitude minimum and phase jump identified around t = 4 fs.

To illustrate how the interference between the two paths governs the formation of the resonance line shape, Wickenhauser *et al.* (*17*) introduced a time-frequency analysis based on the limited inverse Fourier transform:

$$W(E,t_{acc}) = \int_{-\infty}^{t_{acc}} \tilde{A}_R(t)\exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right)dt \qquad (5)$$

which shows how the spectrum builds up until accumulation time t_{acc}. The result of this transform applied to the experimental EWP in Fig. 3A is shown in Fig. 3, C and D. The chronology of the resonance formation can be nicely interpreted within Fano's formalism. In a first stage until ~3 fs, a close-to-Gaussian spectrum reflecting the ionizing harmonic spectral shape emerges: The direct path to the continuum dominates. Then the resonant path starts contributing as the populated doubly excited state decays in the continuum: Interferences coherently build up until ~20 fs, consistent with the temporal profile in Fig. 3A, to eventually converge toward the asymmetric measured spectrum. The resonance growth can thus be decomposed in two nearly consecutive steps governed by fairly different time scales.

The buildup of the resonant profile reveals the presence of a notable point around E = 35.6 eV where, as soon as the direct ionization is completed, the spectrum barely changes with t_{acc} any longer. This can be explained by splitting the $|R(E)|^2$ spectrum from Eq. 3 into three terms:

$$|R(E)|^2 = 1 + \frac{q^2+1}{\varepsilon^2+1} + 2\frac{q\varepsilon - 1}{\varepsilon^2+1} \qquad (6)$$

(*26*). At this isosbestic-like point—that is, for $\varepsilon = [(1/q) - q]/2$—the bound (second term) and coupling (third term) contributions ultimately cancel each other, leaving only the direct continuum contribution (first term). This point thus gives a useful landmark in the resonant line shape (e.g., for cross section calibration or reference purposes).

Spectrally resolved electron interferometry thus provides insight into the ultrafast strongly correlated multielectron dynamics underlying autoionization decay. Given the generality and wide applicability of the Fano formalism [see, e.g., (*26*)], we anticipate that our approach, combined with progress in attosecond pulse production and particle detection (e.g., access to photoelectron angular distributions), will open prospects for studies of complex photoemission dynamics close to resonances and, more generally, structured EWP dynamics in a variety of systems, from molecules (*27–29*) and nanostructures (*26*) to surfaces (*10*). Furthermore, the well-defined amplitude and phase distortions induced by the resonance offer a means for shaping the broadband EWP, bringing opportunities for coherent control in the attosecond regime.

REFERENCES AND NOTES

1. F. Krausz, M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163–234 (2009).
2. M. Hentschel *et al.*, *Nature* **414**, 509–513 (2001).
3. P. M. Paul *et al.*, *Science* **292**, 1689–1692 (2001).
4. Y. Mairesse, F. Quéré, *Phys. Rev. A* **71**, 011401(R) (2005).
5. M. Chini, S. Gilbertson, S. D. Khan, Z. Chang, *Opt. Express* **18**, 13006–13016 (2010).
6. M. Schultze *et al.*, *Science* **328**, 1658–1662 (2010).
7. K. Klünder *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 143002 (2011).
8. R. Pazourek, S. Nagele, J. Burgdörfer, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 765–802 (2015).
9. S. Haessler *et al.*, *Phys. Rev. A* **80**, 011404 (2009).
10. A. L. Cavalieri *et al.*, *Nature* **449**, 1029–1032 (2007).
11. S. B. Schoun *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 153001 (2014).
12. M. Sabbar *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 133001 (2015).
13. M. Kotur *et al.*, *Nat. Commun.* **7**, 10566 (2016).
14. U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866–1878 (1961).
15. S. Gilbertson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 263003 (2010).
16. M. Domke, K. Schulz, G. Remmers, G. Kaindl, D. Wintgen, *Phys. Rev. A* **53**, 1424–1438 (1996).
17. M. Wickenhauser, J. Burgdörfer, F. Krausz, M. Drescher, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 023002 (2005).
18. Z.-H. Loh, C. H. Greene, S. R. Leone, *Chem. Phys.* **350**, 7–13 (2008).
19. C. Ott *et al.*, *Science* **340**, 716–720 (2013).
20. C. Ott *et al.*, *Nature* **516**, 374–378 (2014).

21. S. R. Leone et al., Nat. Photonics 8, 162–166 (2014).
22. Á. Jiménez-Galán, L. Argenti, F. Martín, Phys. Rev. Lett. 113, 263001 (2014).
23. A. Jiménez-Galán, F. Martín, L. Argenti, Phys. Rev. A 93, 023429 (2016).
24. Z. X. Zhao, C. D. Lin, Phys. Rev. A 71, 060702 (2005).
25. See supplementary materials on Science Online.
26. A. E. Miroshnichenko, S. Flach, Y. S. Kivshar, Rev. Mod. Phys. 82, 2257–2298 (2010).
27. A. S. Sandhu et al., Science 322, 1081–1085 (2008).
28. J. Caillat et al., Phys. Rev. Lett. 106, 093002 (2011).
29. P. Hockett, E. Frumker, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, J. Phys. B 49, 095602 (2016).
30. Y. Mairesse et al., Science 302, 1540–1543 (2003).

ACKNOWLEDGMENTS

We thank S. Weber for crucial contributions to the PLFA attosecond beamline; D. Cubaynes, M. Meyer, F. Penent, and J. Palaudoux for setup and testing of the electron spectrometer; and O. Smirnova for fruitful discussions. Supported by European Union grant H2020-MSCA-ITN-MEDEA-641789, Agence Nationale de la Recherche grants ANR-15-CE30-0001-01-CIMBAAD and ANR11-EQPX0005-ATTOLAB, European Research Council advanced grant XCHEM 290853, European COST Action grant XLIC CM1204, and MINECO Project grant FIS2013-42002-R. We acknowledge allocation of computer time from CCC-UAM and Mare Nostrum BSC.

SUPPLEMENTARY MATERIALS

www.sciencemag.org/content/354/6313/734/suppl/DC1
Supplementary Text
Figs. S1 to S7
Movie S1
References (31–43)

8 July 2016; accepted 5 October 2016
10.1126/science.aah5188

Article III

Time-frequency representation of autoionization dynamics in helium

D. Busto, L. Barreau, M. Isinger, M. Turconi, C. Alexandridi, A. Harth, S. Zhong, R. J. Squibb, D. Kroon, S. Plogmaker, M. Miranda, A. Jiménez-Galan, L. Argenti, C. L. Arnold, R. Feifel, F. Martín, A. L'Huillier, P. Salières.

Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics
10.1088/1361-6455/aaa057, (2017), accepté.

Time-frequency representation of autoionization dynamics in helium

D. Busto[1], L. Barreau[2], M. Isinger[1], M. Turconi[2], C. Alexandridi[2], A. Harth[1], S. Zhong[1], R. J. Squibb[3], D. Kroon[1], S. Plogmaker[1], M. Miranda[1], Á. Jiménez-Galán[4], L. Argenti[5], C. L. Arnold[1], R. Feifel[3], F. Martín[6,7,8], M. Gisselbrecht[1], A. L'Huillier[1], P. Salières[2]

[1]Department of Physics, Lund University, P. O. Box 118, SE-22100 Lund, Sweden
[2]LIDYL, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-Sur-Yvette, France
[3]Department of Physics, University of Gothenburg, Origovägen 6B, SE-41296 Gothenburg, Sweden
[4]Max-Born Institute for Nonlinear Optics and Short Pulse Spectroscopy, Max-Born-Straße 2A, D-12489 Berlin, Germany
[5]Department of Physics & CREOL, University of Central Florida, FL32816, USA
[6]Departamento de Química, Módulo 13, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain
[7]Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia (IMDEA-Nanociencia), Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain
[8]Condensed Matter Physics Center (IFIMAC), Universidad Autnoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

E-mail: `david.busto@fysik.lth.se`

Abstract. Autoionization, which results from the interference between direct photoionization and photoexcitation to a discrete state decaying to the continuum by configuration interaction, is a well known example of the important role of electron correlation in light-matter interaction. Information on this process can be obtained by studying the spectral, or equivalently, temporal complex amplitude of the ionized electron wavepacket. Using an energy-resolved interferometric technique, we measure the spectral amplitude and phase of autoionized wavepackets emitted via the $sp2^+$ and $sp3^+$ resonances in helium. These measurements allow us to reconstruct the corresponding temporal profiles by Fourier transform. In addition, applying various time-frequency representations, we observe the build up of the wavepackets in the continuum, monitor the instantaneous frequencies emitted at any time and disentangle the dynamics of the direct and resonant ionization channels.

1. Introduction

Upon the absorption of a sufficiently high energy photon, an electron in a bound system can be ionized. The escaping electron may interact with the remaining electrons leading to various multi-electronic processes such as shake-up, double ionization via shake-off or knock-out, or Auger decay (see [1] for an historical review). Another ionization mechanism induced by electron-electron interaction is autoionization, which results from excitation to a quasi-bound state which decays to the continuum. Autoionization, theoretically described in a seminal article by U. Fano [2], is a quantum interference effect between the direct path to the continuum and the resonant path through the quasi-bound state. The interference leads to the famous asymmetric Fano profile, characterized by a transition amplitude given by

$$R(\epsilon, q) = \frac{q+\epsilon}{\epsilon+i}, \tag{1}$$

where i is the imaginary unit, q is the asymmetry parameter, proportional to the ratio between the direct and resonant transition amplitudes and ϵ is the reduced energy $\epsilon = 2(E - E_\Phi)/\Gamma$. Here E is the continuum energy, E_Φ the energy of the quasi-bound state and Γ its spectral width.

A textbook example of simple systems exhibiting electron correlations is the $^1\mathrm{P}^o$ series of doubly excited states in He converging to the $N = 2$ state of He^+. Their observation by Madden and Codling [3] in 1963 indicated the breakdown of the independent electron picture, leading to strong theoretical activity to understand correlated two-electron dynamics (e.g. [4] and references therein). Experimentally, high resolution spectroscopic studies at synchrotron facilities have led to the determination of accurate spectroscopic parameters of a few Rydberg series [5, 6, 7]. More recently, with the increasing quality of experimental techniques, intriguing aspects often overlooked have been discussed such as the competition between autoionization and fluorescence decays [8], the role of relativistic effects [9], and possible mechanism for double excitation [10].

The development of attosecond science has brought new insight into multi-electronic processes [11, 12, 13, 14], and in particular opened up the possibility to measure real time dynamics of autoionizing states with pump-probe methods. Using the attosecond streaking technique [15, 16], the lifetime of the lowest doubly excited state in helium was determined [17]. An autoionizing decay of 8 fs was measured in Ar [18] using attosecond transient absorption. These two results were found in very good agreement with spectroscopic data. However, the lifetime is not sufficient to describe the entire autoionization dynamics, in particular the interferences between the direct and resonant ionization paths that are responsible for the asymmetric Fano lineshape. These interferences were not observed in the above experiments, probably because they occur shortly after the initial excitation, and were smoothed out by the 8-fs infrared probe beam.

A spectral approach provides an alternative to direct measurements in the time domain. The information on the autoionization dynamics, encoded in the complex spectral transition amplitude [Eq. 1], requires the measurement of its amplitude $|R(\epsilon, q)|$ and phase:

$$\arg\left[R(\epsilon, q)\right] = \arctan\epsilon - \pi\Theta(\epsilon + q) + \frac{\pi}{2} \tag{2}$$

where Θ is the Heaviside function. Spectral phase measurements can be performed by combining a comb of high harmonics (a train of attosecond pulses in the time domain) and a weak ($\approx 10^{11}$ W/cm^2) IR probe, with the so-called RABBIT technique (Reconstruction of Attosecond Beating by Interference of Two-photon Transitions) [19, 20]. This method (together with its generalized FROG-CRAB version [21]) has allowed observing the signature of phase distortions induced by autoionizing resonances [22, 23, 24]. Recently, the spectral phase variation induced by an autoionizing resonance in argon was measured by scanning the harmonic frequency across the resonance and recording RABBIT traces for each frequency [25]. Using a spectrally-resolved technique, which we refer to as Rainbow RABBIT, Gruson and coworkers fully characterized the electron wave packet emitted through the first autoionizing state in helium and could thus reconstruct the build-up of the resonance profile in the time domain [26]. Similar build-up was obtained by transient absorption spectroscopy [27] using an intense (10^{13} W/cm^2) probe pulse providing a fast gate. Control of the Fano profile was also demonstrated by varying the intensity of this probe pulse [28, 29].

Here, we characterize electronic wave packets emitted in He in the vicinity of two doubly excited states, denoted sp2$^+$ and sp3$^+$ (based on Cooper's classification[30]), whose energy, asymmetry

Resonance	E_Φ (eV)	q	Γ (meV)	τ (fs)
He sp2$^+$	60.15	-2.77	36	17
He sp3$^+$	63.66	-2.58	8	82

Table 1. Energy E_Φ, asymmetry parameter q, spectral width Γ and lifetime τ of the two autoionizing states of this study. Spectroscopic data from [7].

parameter, linewidth and lifetime $\tau = \hbar/\Gamma$ are summarized in table 1. We use the Rainbow RABBIT method with a tunable titanium sapphire laser system to study both the spectral amplitude and phase of the resonant electron wave packets (EWPs). This paper aims at pushing forward the analysis of autoionization dynamics in helium that was presented in [26]. The experiments are performed in different experimental conditions, over a broader energy range (including, e.g. sp3+). The influence of the different experimental parameters such as the spectrometer resolution and the spectral width of the IR and XUV pulses is discussed in details. Finally, we investigate different time frequency representations and, in the case of the sp2$^+$ resonance, we fully characterize the resonant EWP using Short Time Fourier Transforms (STFT) and Wigner time-frequency representations. This, together with theoretical calculations, allows us to resolve the ionization dynamics, and in particular, to disentangle the contributions of the two ionization paths.

This paper is structured as follows. In section 2, we present the experimental setup and methods used. Section 3 discusses the limitations to our measurements. In section 4, the results are presented and compared to theoretical calculations. Finally, section 5 is devoted to the representation of the autoionization dynamics in the time-frequency domain.

2. Methods

2.1. Experimental setup

The experiments were performed with a 1 kHz titanium sapphire laser producing pulses centered at 800 nm with a spectral width of 85 nm and a pulse duration around 22 fs. A dazzler was used to shape the pulse spectrum, allowing for the tuning of the central frequency from 790 nm to 810 nm with a reduced bandwidth of 65 nm. The pulses, now 30 fs long, were sent to a spatially- and temporally-stabilized Mach-Zehnder interferometer [31] where the pulses were split in two arms as shown in figure 1. In the first arm they were focused with an on-axis spherical mirror (f = 50 cm focal length) in a 10-mm long gas cell filled with neon to generate high-order harmonics reaching energies in the extreme ultra-violet (XUV) up to 110 eV. A 200-nm thick aluminium foil was placed after the generating medium to filter out the

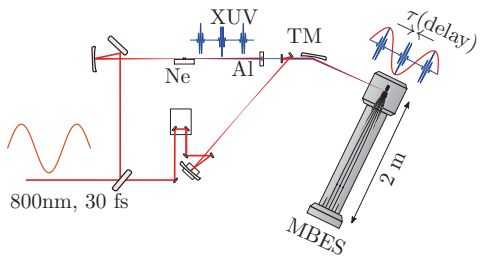

Figure 1. Schematic drawing of the experimental setup. The driving laser is split in the interferometer, where 70 % is sent to the top arm in the drawing. The beam is focused into a gas cell filled with neon and filtered out with the Al foil. The emerging XUV pulses are sent through the center of a drilled mirror and focused by the toroidal mirror (TM) in the interaction region of the MBES. The other 30 % is sent through a variable delay stage and focused in vacuum, to match the wavefront of the XUV, before it is reflected by the outer annular part of the drilled mirror and then focused by the toroidal mirror.

remaining IR as well as the harmonics above 70 eV. The tunability of the laser source allowed us to choose particular harmonics to excite different autoionizing states, here the sp2$^+$ or the sp3$^+$ Fano resonances in helium located 60.15 and 63.66 eV from the ground state, respectively (table 1). In the second arm, a $\lambda/2$ wave plate and a broad-band polarizer were used to control the intensity of the probe beam which was delayed from the generated XUV pulse train with a piezoelectric stage. Both arms were then recombined with a drilled flat mirror and focused with a toroidal mirror (f = 30 cm) in a helium gas jet where they were spatially and temporally overlapped. The photoelectron spectrum resulting from the interaction of the two pulses with the helium atoms was measured over a sequence of delays with a 2-meter-long Magnetic Bottle Electron Spectrometer (MBES). The spectrometer combines 4π sr collection efficiency with sub-100 meV resolution for electrons with low kinetic energy (below 10 eV). A retarding potential was applied to shift the photoelectron spectrum in this energy region. Our measurements are in the spectral domain, and the temporal information is obtained by Fourier transformation. Our temporal resolution is thus given by the inverse of the spectral width of the EWPs. We estimate our temporal resolution to be around 2 fs.

2.2. RABBIT method

Figure 2(b) shows a section of the delay-integrated photoelectron spectrum which is composed of a set of intense peaks (H39, H41) spaced by $2\hbar\omega_0$, where ω_0 is the central frequency of the IR field, resulting from the photoionization of the atoms by the harmonic comb. In

the presence of the weak IR field ($\sim 10^{11}$W/cm^2), two-photon transitions (XUV±IR) can occur, as illustrated in figure 2(a), leading to the appearance of sidebands in between the harmonic peaks (SB38, SB40, SB42) [32, 33]. The energy scale is the total photon energy absorbed in the process (this will be used throughout the article). As shown in figure 2(c), when the delay τ of the IR field relative to the XUV is varied, the intensity of the sidebands oscillates at twice the fundamental frequency according to:

$$I_{\mathrm{n+1}}(E_{\mathrm{f}},\tau) = |A_{\mathrm{n+2-1}}(E_{\mathrm{f}})|^2 + |A_{\mathrm{n+1}}(E_{\mathrm{f}})|^2 + 2|A_{\mathrm{n+2-1}}(E_{\mathrm{f}})||A_{\mathrm{n+1}}(E_{\mathrm{f}})| \times \cos[2\omega_0\tau - \Delta\phi_{\mathrm{XUV}}(E_{\mathrm{f}}) - \Delta\varphi_{\mathrm{A}}(E_{\mathrm{f}})], \quad (3)$$

where E_{f} is the total energy absorbed, $A_{\mathrm{n+1}}$ ($A_{\mathrm{n+2-1}}$) is the complex two-photon transition amplitude corresponding to the absorption of harmonic $\mathrm{H_n}$ ($\mathrm{H_{n+2}}$) and the absorption (emission) of one IR photon, respectively, $\Delta\phi_{\mathrm{XUV}}$ is the phase difference between two consecutive harmonics, and $\Delta\varphi_{\mathrm{A}}$ is the phase difference between the two-photon transition dipole matrix elements. In the experiment, the delay was varied over 12 fs around the zero delay (overlap).

The usual implementation of the RABBIT technique consists in integrating $I_{\mathrm{n+1}}(E_{\mathrm{f}},\tau)$ over energy inside each sideband $n+1$ and extract the phase of the $2\omega_0$ oscillations, giving direct access to $\Delta\phi_{\mathrm{XUV}} + \Delta\varphi_{\mathrm{A}}$ [19]. Due to the generation mechanism of the high-order harmonics, the XUV pulse train carries an intrinsic quadratic phase, the attochirp, which leads to the approximately linear increasing phase difference $\Delta\phi_{\mathrm{XUV}} = \phi_{\mathrm{n+2}} - \phi_{\mathrm{n}}$ between consecutive harmonics [33]. The aluminum foil used to filter out the IR after the gas cell partly compensates for this effect [34]. The phase $\Delta\varphi_{\mathrm{A}}$ arises from the two-photon ionization process. In the case of non-resonant ionization, this phase is smoothly varying [35]. In contrast, when one of the paths goes through a bound or quasibound intermediate state [36, 37], $\Delta\varphi_{\mathrm{A}}$ strongly varies with the detuning from the resonance. For instance, when H39 is resonant with sp2$^+$ (see figure 2), $\Delta\varphi_{\mathrm{A}}$ for SB38 and SB40 is affected, while $\Delta\phi_{\mathrm{XUV}}$ remains the same. By scanning H39 across the resonance and recording the corresponding RABBIT traces, the spectral variation of $\Delta\varphi_{\mathrm{A}}$ can be recovered. Note, however, that the integration over the sidebands results in a mean value of $\Delta\varphi_{\mathrm{A}}$ over the harmonic bandwidth. In our conditions, the spectral bandwidth of the generated harmonics, equal to 180 meV, is much larger than the sp2$^+$ resonance width (table 1), which results in a strong smoothing of the spectral evolution of $\Delta\varphi_{\mathrm{A}}$ (see supplementary material of [26]).

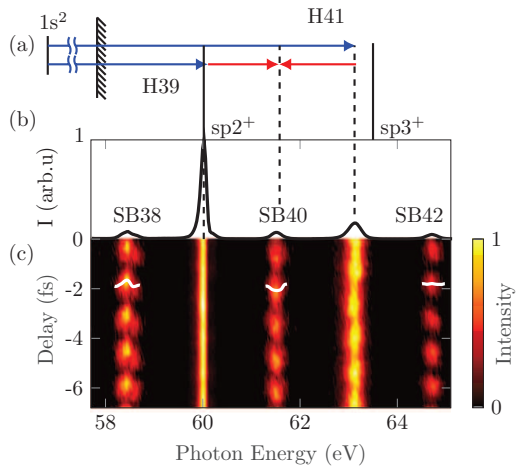

Figure 2. (a) Energy diagram and transitions when harmonic 39 is resonant with the sp2$^+$ state. The blue arrows correspond to the ionization from the ground state (1s^2) by the different harmonics, while the red arrows show the IR transitions used to couple the consecutive harmonics and giving rise to the sidebands. (b) Normalized intensity of the delay-integrated photoelectron spectrum showing the signature of the sp2$^+$ resonance in harmonic 39. (c) Photoelectron spectra taken as a function of the relative delay between the XUV pulse-train and the IR pulse. The intensity of the sidebands has been multiplied by 7 and the intensity of H41 by 5 for the sake of visibility. The intensity of the delay scan has been normalized to the maximum intensity of the whole scan. The Fano phase is imprinted in the phase of the neighboring sidebands 38 and 40, as shown by the white lines while the nonresonant sideband (SB42) has a flat phase. In this case, harmonic 41 is not resonant with the sp3$^+$ state, leading to sideband 42 being unaffected.

2.3. Rainbow RABBIT

The high spectral resolution of our spectrometer allows us to use the Rainbow RABBIT technique [26] to directly retrieve the phase variation across the resonance, i.e. $\Delta\varphi_{\mathrm{A}}(E_{\mathrm{f}})$, by analyzing the $2\omega_0$ oscillations at each energy E_{f} inside the sidebands (see white lines in figure 2(c)). A single RABBIT trace in resonant conditions may then give access to the full phase information around the resonance.

We compared two different techniques to extract the phase of the sidebands. The first one relies on the fitting of the oscillations of the sidebands based on equation 3 for each energy. The second one is based on the extraction of the phase of the Fourier-transformed oscillations. Both methods give almost identical results. All the phase measurements presented in this article were obtained using the fitting technique.

To extract the amplitude of the resonant two-photon EWP, we Fourier transform the sideband

intensity $I_{n+1}(E_f, \tau)$ and extract the signal oscillating at frequency $2\omega_0$ $[\Delta I_{n+1}(E_f)]$. This allows us to eliminate the first two terms in equation (3) which are delay-independent, and contribute to noise. $\Delta I_{n+1}(E_f)$ is the product of the amplitude of the resonant transition with the amplitude of the non resonant transition. For example, for sideband 38, $\Delta I_{38}(E_f) = 2|A_{37+1}(E_f)||A_{39-1}(E_f)|$ where A_{39-1} is the amplitude of the resonant two-photon transition and A_{37+1} is the amplitude of the non resonant transition which is used as reference. To isolate only the resonant amplitude, i.e. $|A_{39-1}(E_f)|$, the same procedure is performed with a non resonant sideband, SB44 (not visible in figure 2), where both paths are non resonant. Assuming that all the non resonant amplitudes are similar, $A_{37+1} \approx A_{43+1} \approx A_{45-1}$, the amplitude of the resonant EWP can be extracted according to [26]:

$$|A_{39-1}| = \frac{\Delta I_{38}}{\sqrt{2\Delta I_{44}}}. \tag{4}$$

This approximation is justified by the fact that these harmonics are in the plateau region and that the transmission of the aluminum filter is approximately constant in this energy range.

2.4. Theoretical description

We use an analytical model introduced in [38], whose validity has been checked against fully correlated *ab-initio* calculations [39]. The interaction between the IR and XUV pulses and the atom is treated within the framework of second-order time-dependent perturbation theory. The spectral amplitudes of the light fields are given by

$$\mathcal{E}_{\rm IR}(\omega, \tau) = \mathcal{E}^0_{\rm IR} e^{i\omega_0\tau} \exp\left[-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\sigma^2_{\rm IR}}\right]$$
$$\mathcal{E}_{\rm XUV}(\Omega) = \mathcal{E}^0_{\rm XUV} \exp\left[-\frac{(\Omega-\Omega_0)^2}{2\sigma^2_{\rm XUV}}\right], \tag{5}$$

where $\sigma_{\rm IR}$, $\sigma_{\rm XUV}$ are the bandwidths of the IR and XUV fields respectively. ω, Ω denote the IR and XUV photon frequencies, while ω_0, Ω_0 are the respective central frequencies. $\mathcal{E}^0_{\rm IR}$ and $\mathcal{E}^0_{\rm XUV}$ are constant amplitudes. The two-photon transition amplitude which takes into account the extended bandwidths of both IR and XUV pulses, can be approximated, in the case of IR photon absorption, as

$$A_{n+1}(E_f) = -i\hbar \int_0^\infty d\Omega\, \mathcal{E}_{\rm IR}(\Omega_{\rm fg}-\Omega, \tau)\mathcal{E}_{\rm XUV}(\Omega) M_{\rm fg}(\Omega), \tag{6}$$

where $\Omega_{\rm fg} = (E_f - E_g)/\hbar$. The index $n+1$ indicates that we consider absorption of the nth harmonic plus one IR photon (see equation 3). The two-photon transition matrix element $M_{\rm fg}$ can be written as:

$$M_{\rm fg}(\Omega) \propto \sum\!\!\!\!\!\!\int dE \frac{\langle\psi_{E_f}|T|\Psi_E\rangle\,\langle\Psi_E|T|g\rangle}{E_g + \hbar\Omega - E + i0^+}, \tag{7}$$

where $|g\rangle$ is the ground state $1s^2$, $|\Psi_E\rangle$ is the intermediate state and $|\psi_{E_f}\rangle$ is the final state. These states are respectively at the energies E_g, E and E_f and are coupled by the dipole transition operator T. The calculation of the two-photon transition matrix element requires to sum over all the intermediate discrete and continuum states.

Our theoretical derivation follows the well-known formalism developed by U. Fano [2] to account for the interaction between the continuum channels and the quasi-bound states and generalizes it to include the influence of a weak IR field, in the perturbative limit. Fano's theoretical approach consists in calculating the eigenstates of $H = H_0 + V$, where V couples the bound state $|\varphi\rangle$ and the nonresonant continuum states $|\psi_{\rm E}\rangle$ of the unperturbed Hamiltonian H_0. Following Fano's formalism, one can easily relate the eigenstates of H, $|\Psi_{\rm E}\rangle$ with those of H_0, $|\varphi\rangle$ and $|\psi_{\rm E}\rangle$ [2]. The asymmetry parameter q introduced in equation (1) is equal to

$$q = \frac{\langle\Phi|T|g\rangle}{\pi V^*_{\rm E}\langle\psi_{\rm E}|T|g\rangle}, \tag{8}$$

where $V_{\rm E} = \langle\psi_{\rm E}|V|\varphi\rangle$ and $|\Phi\rangle$ is the bound state $|\varphi\rangle$ modified by the configuration interaction [2]. The autoionizing state bandwidth Γ is equal to $2\pi|V_{\rm E}|^2$.

As shown in [38], the effect of an autoionizing resonance in the intermediate state of a two-photon absorption process can be taken into account by multiplying the nonresonant two-photon matrix element $M_{\rm fg}$ calculated using unperturbed wavefunctions $|\psi_{\rm E}\rangle$ by $R(\epsilon, q_{\rm eff})$, which includes the effect of the resonance. The effective parameter $q_{\rm eff}$ is complex and equal to $q(1-\gamma)+i\gamma$, where γ is a real parameter that depends on the relative strength of the direct transition from the intermediate bound state to the final continuum versus the nonradiative coupling of the bound state to the intermediate continuum state followed by the dipole coupling to the final continuum. Both ϵ and q are calculated at the energy $E_g + \hbar\Omega$. For two-electron transitions, as is the case for transitions from spn$^+$ to 1sϵs or 1sϵd, γ is usually small [38]. In the present work, we used $\gamma_{\rm sp2^+} = -0.025$, $\gamma_{\rm sp3^+,\epsilon s} = -0.117$, $\gamma_{\rm sp3^+,\epsilon d} = -0.390$.

3. Experimental limitations

In this section, we discuss limitations which are inherent to the measurement process.

3.1. Spectrometer resolution

For each delay, the measured time of flight spectrum is a convolution of the photoelectron spectrum with the electron spectrometer response function (RF), which limits our spectral resolution. In this work,

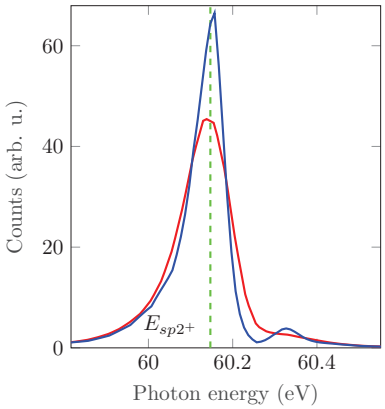

Figure 3. Deconvolution of the photoelectron spectrum. Profile of the resonant harmonic (H39) before (red) and after (blue) deconvolution. The green dashed line indicates the position of the resonance.

we implement a deconvolution algorithm to retrieve the real photoelectron spectrum. We assume an energy independent spectrometer response within the range of study and apply a two-dimensional iterative blind deconvolution algorithm based on the maximum likelihood Lucy-Richardson (LR) method [40, 41]. Given a measured (convoluted) spectrum S, a blind algorithm attempts to find the real photoelectron spectrum s and the RF f such that $S = f \otimes s + n$, where n is noise contamination and $\otimes$ is the convolution operator. The algorithm starts from an initial estimate of s and f. For each cycle, multiple Lucy-Richardson iterations are performed,

$$f_{k+1} = \frac{1}{\sum s_k} f_k s_k \star \left(\frac{S}{f_k \otimes s_k} \right)$$
$$s_{k+1} = \frac{1}{\sum f_{k+1}} s_k f_{k+1} \star \left(\frac{S}{f_{k+1} \otimes s_k} \right) \quad (9)$$

where $\star$ is the correlation operator and the symbol $\sum$ denotes the spectral integral. We impose the constraint that the RF should be Gaussian. For each cycle, the likelihood that the retrieved quantities reproduce the measured spectrum by a convolution increases. Further information about the algorithm can be found in [42]. The RFs retrieved for the different spectra were similar, with a spectral width of 89±5 meV at full width half maximum, close to the estimated experimental resolution. This shows the stability of the deconvolution algorithm.

Figure 3 shows the photoelectron spectrum obtained by absorption of the 39th harmonic, close to the sp2$^+$ resonance, before and after deconvolution (respectively red and blue curves). The deconvolution reduces the width of the harmonic and enhances

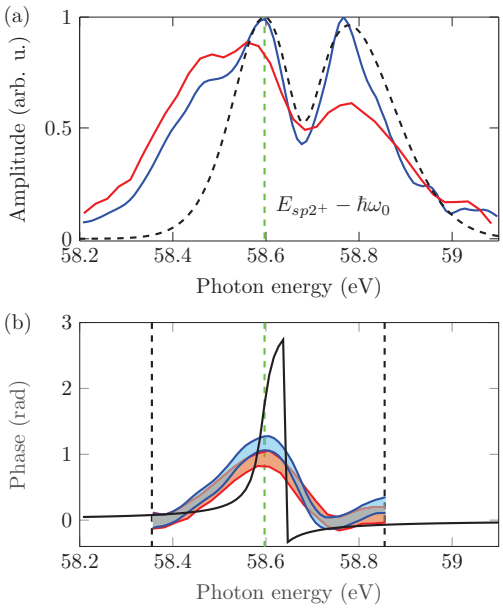

Figure 4. Amplitude and phase of the two-photon electron wave packet (A_{39-1}) emitted when H39 is resonant with sp2$^+$. (a) Normalized amplitude before (red line) and after (blue line) deconvolution. The latter is a good agreement with the simulations (black dashed line). The green dashed line indicates the position of $E_{\mathrm{sp2^+}} - \hbar\omega_0$. (b) Spectral phase before (red) and after (blue) deconvolution. We set a threshold of 30% of the maximum intensity of the sideband as a limit below which we consider that the intensity to noise ratio is too low to reliably extract the phase. The black dashed lines correspond to the limits of the energy region in which the intensity of the sideband is above the threshold. The shaded area represents the standard deviation given by the fit. The black solid line corresponds to the phase of the resonant one-photon transition amplitude (see equation 2), shifted down by one laser photon energy.

the characteristic asymmetry of the Fano profile. The experimental deconvolved spectrum shows a minimum after the resonance and a second peak at higher energies which corresponds to the nonresonant spectrum of the harmonic [26].

We applied the deconvolution algorithm to the full RABBIT trace and extracted the amplitude and phase of the sidebands from the new spectrogram. In figure 4, we compare the amplitude (a) $|A_{39-1}|$ calculated using equation 4, and phase (b) of the two-photon transition before (red) and after (blue) deconvolution, in conditions such that H39 is resonant with the sp2$^+$ state. The deconvolution gives sharper features in figure 4(a), which agree well with theoretical results indicated by the dashed black line (see Section 2.4 and 4.1). We could not identify the spectral feature observed around 58.4 eV. For the phase variation,

the deconvolution leads to a slightly sharper phase evolution around the resonance. However, the latter is still quite different from the resonant one-photon dipole phase shown as black line in figure 4(b). According to equation 2, this phase displays a smooth π variation characteristic of the arctan function around $\epsilon = 0$, followed by a sudden π phase jump at $\epsilon = -q$. The reason for the difference is thus not the convolution with the RF of the spectrometer, as was the case in [26], but finite pulse effects, as discussed below.

3.2. Finite pulse effects

It is often considered that in the RABBIT scheme, the IR field makes a perfect replica of the wave packet excited by the harmonic and that the amplitude and phase measured in the sideband correspond to that of the one-photon wave packet. While in the case of long pulses with narrow spectra, the correspondence between one- and two-photon wave packets is justified, this approximation breaks down when the bandwidths of the IR and XUV pulses become large. Indeed, in the presence of broad pulses, multiple combinations of frequencies can lead to the same final state, thus giving rise to a coherent mixing of the different frequencies of the one-photon wave packet. In [38], Jiménez-Galán *et al.* showed that this mixing of frequency components can induce a variety of effects, referred to as finite pulse effects, ranging from a smoothing of the amplitude and phase of the two-photon EWP to a modification of the oscillation frequency of the sidebands. For nonresonant transitions, such that M_{fg} does not depend on the frequency over the pulse bandwidth, equation 6 is a convolution of the one-photon wave packet with the IR pulse. On the contrary, in the case of ionization through an autoionizing state, due to the strong frequency dependence of $M_{\mathrm{fg}}(\Omega)$, the two-photon wave packet cannot be approximated as the convolution of the one-photon wave packet with the IR pulse. This leads to a smoothing of both amplitude and phase which cannot be corrected by the deconvolution algorithm. In our experimental conditions, the large bandwidth of the IR pulse (125 meV) prevents us from approximating the measured amplitude and phase to those of the one-photon wave packet as evidenced in figure 4(b).

3.3. Harmonic blueshift

As described in section 2.1, the high-order harmonics are produced by focusing (part of) the laser beam in a gas cell. The laser intensity is high enough so that the front of the pulse can partially ionize the medium, thus creating a low density plasma in which the pulse propagates. The interaction of the IR pulse with the plasma leads to a blue shift of the laser central frequency that results in harmonics separated in frequency by $2(\omega_0 + \delta_\omega)$ [43]. Since the probe IR pulse does not propagate through the gas cell and is thus not blue-shifted, the contributions from the lower and higher harmonics to the sideband do not perfectly overlap in frequency. In the absence of blue shift, the quadratic phase variation *inside* the harmonic lines (due to the harmonic chirp, not to be confused with the atto-chirp [44, 45]) does not influence our measurement. Indeed, the variations of $\phi_{\mathrm{n}+2}$ and ϕ_{n} are similar over the pulse bandwidth so that $\Delta\phi_{XUV}$ only contributes to a constant phase in equation 3. In the presence of a blue shift, $\Delta\phi_{XUV}$ varies linearly with frequency, with a coefficient equal to $-8\delta_\omega\phi''_{\mathrm{n}}$, where ϕ''_{n} is the harmonic group delay dispersion. In the experimental results, a linear phase variation was indeed observed for the nonresonant sidebands. This linear phase is removed in all the results presented below.

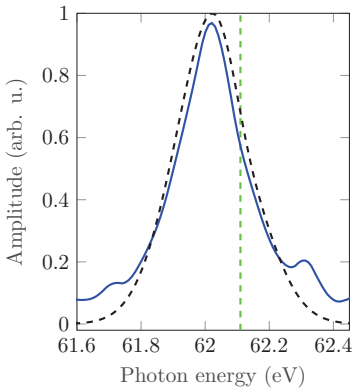

Figure 5. Amplitude of the two-photon electron wave packet (A_{41-1}) emitted when H41 is resonant with the sp3$^+$ state. The blue curve corresponds to the measured amplitude and agrees well with the simulation (black dashed curve). The green dashed line indicates the position of $E_{\mathrm{sp3^+}} - \hbar\omega_0$.

4. Results

4.1. Spectral domain

The sp2$^+$ and sp3$^+$ resonances are independently excited by tuning respectively harmonics 39 and 41 to the autoionizing states. When harmonic 39 is resonant with the sp2$^+$ resonance, a clear amplitude modulation of the two-photon wave packet extracted from SB38 is observed [figure 4(a)]. In particular, due to the broad harmonic profile, the amplitude exhibits a double structure which results from the ionization via both resonant and non-resonant continua. The first peak, centered at $E_{\mathrm{f}} = 58.6$ eV, and the dip at $E_{\mathrm{f}} =$

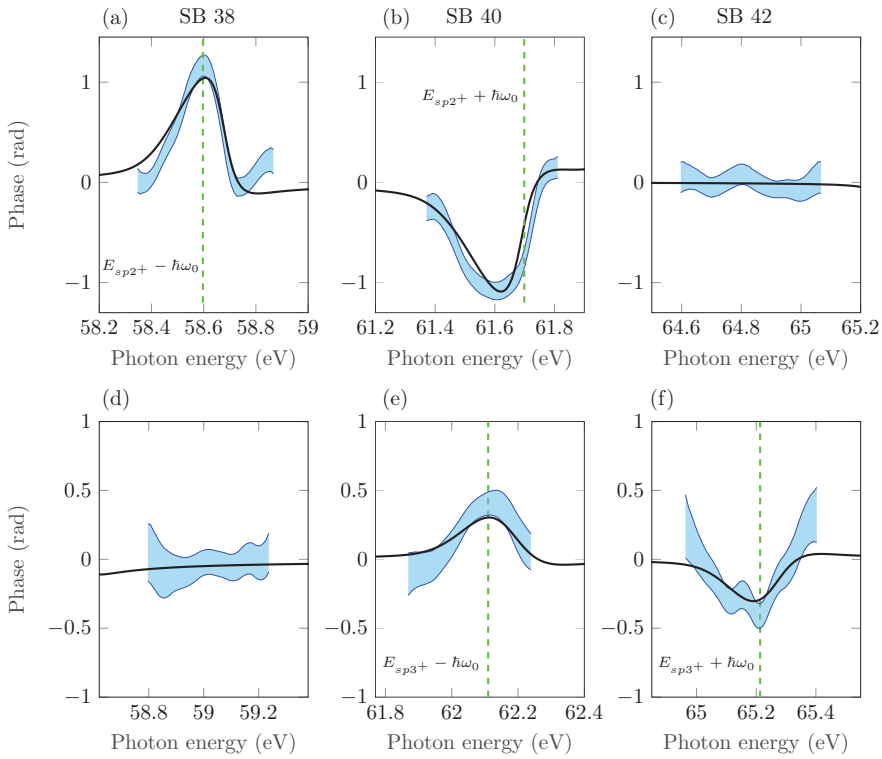

Figure 6. Phases measured (blue) in SB38 (first column), SB40 (second column) and SB42 (third column) in the cases where H39 is resonant with the sp2$^+$ state (first row) and where H41 is resonant with the sp3$^+$ state (second row). The shaded areas correspond to standard deviation around the measured value. A clear phase variation linked to the two resonances is observed on the sidebands originating from the resonant harmonics (SB38 and SB40 for sp2$^+$, SB40 and SB42 for sp3$^+$), while the phase on the other sidebands is flat. The theoretical calculations (black) agree very well with the measured phases.

58.7 eV result from ionization via the sp2$^+$ resonance (green dashed line) and present the typical constructive and destructive interferences characteristic of the Fano profile. The second peak, centered at $E_f = 58.8$ eV, originates from the ionization via a non resonant continuum which is probed by the high energy part of the harmonic. When harmonic 41 is resonant with the sp3$^+$ state, the amplitude of A_{41-1} is smoother than that of A_{39-1} in the previous case (figure 5). The width of the sp3$^+$ resonance (8 meV) is extremely small compared to that of the harmonics (180 meV) and IR pulse (125 meV), and is thus subject to a strong broadening due to the finite pulse effects. This behavior is well reproduced by theory and indicates that, in our experimental conditions, the modification of the *amplitude* of the two-photon wave packet due to the sp3$^+$ resonance cannot be resolved.

Figure 6 displays the phases measured for sidebands 38, 40 and 42 when harmonic 39 is resonant with the sp2$^+$ state (upper row) and when harmonic 41 is resonant with the sp3$^+$ state (lower row). As in figure 4(b), we only show the frequency interval such that the phase can be extracted with good accuracy. For both resonances, we can measure a clear phase variation induced by the resonance while the third non resonant sideband, shown for comparison (either SB42 in the first row or SB38 in the second row), exhibits a flat phase, since the two-photon ionization occurs through a smooth continuum. As expected, the phase variations observed for the sidebands where the resonance is one IR photon above or below are similar, except for an opposite sign. For the sp2$^+$resonance, a fast phase variation of 1.2 rad is observed across the resonant part of the sideband. For the sp3$^+$ resonance,

despite the smooth amplitude of the resonant wave packet, a phase variation of 0.3 rad is measured, indicating that the EWP is affected by the sp3$^+$ state. However, despite their similar q values, the phase jump measured for the sp3$^+$ is smaller than the one measured for the sp2$^+$ state. This difference originates from the fact that the width of the sp3$^+$ resonance is almost four times smaller than that of the sp2$^+$ state and is consequently much more sensitive to the finite pulse effects. In general, phase measurements are more sensitive to the presence of a resonance than amplitude measurements. In the absence of a resonance, the phase is flat, while the amplitude reflects that of the excitation pulse. Phase measurements are thus "background-free", while amplitude measurements are not.

Both amplitude and phase measurements are compared to theoretical calculations using the finite pulse model introduced in [38]. The calculations, which take into account the bandwidths of the harmonics and IR pulses, reproduce well the measured amplitudes [figure 4(a)] and phases (figure 6). Furthermore, our measurements are in very good agreement with the ones carried out by Gruson *et al.* [26]. However, as already mentioned in section 3.1, the limitations to the spectral resolution in the two experiments have different origins. Table 2 summarizes the different experimental parameters in the two experiments. In [26], the IR bandwidth was smaller than the resonance width, strongly reducing the influence of the finite-pulse effects so that the limiting factor was the MBES resolution. In our case, the RABBIT spectrogram is deconvolved from the MBES response but the broad IR bandwidth limits our spectral resolution. Despite the different experimental parameters in the two experiments, the good agreement between the results shows the flexibility of the Rainbow RABBIT technique and its applicability to a wide range of experimental conditions.

4.2. Time domain

The measured spectral amplitude and phase, displayed in figure 4, are now used to reconstruct, using a Fourier transform, the temporal characteristics of the two-photon EWP emitted through the sp2$^+$ resonance. Note that the phase evolution below the 30%-threshold does not affect significantly the reconstruction. Figure 7 shows the temporal intensity (blue solid curve) and phase (blue dotted curve) of the wave packet. The temporal profile shows a large Gaussian-like peak centered at the origin with a duration of 6 fs FWHM reflecting the ionizing XUV pulse. On this time scale, the dominant ionization channel is the direct one. As the autoionizing state decays in the continuum, the contribution of both ionization

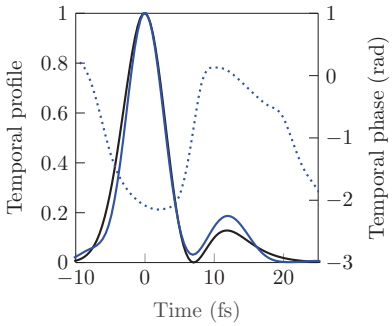

Figure 7. Reconstruction of the temporal profile of the resonant two-photon wavepacket. Temporal intensity (blue solid) and phase (blue dotted) of the EWP retrieved from the experiment. The simulated temporal intensity is shown in black line.

paths become comparable and strong destructive interferences between the two channels lead to a sharp decrease of the temporal intensity around $t = 8$ fs, which is followed by a revival of the EWP. When the intensity profile goes to zero, the temporal phase jumps. The intensity decreases rapidly after 12 fs, much faster than the theoretical lifetime of 17 fs (table 1). This apparently-faster decay of the autoionizing state results from the finite pulse effects and is well reproduced by simulations, indicated by the black line in figure 7 and obtained by Fourier transforming the simulated spectral amplitude [figure 4 (a)] and phase [figure 6(a)]. It occurs because the short IR pulse probes the decay during a limited amount of time (less than $\simeq$ 15 fs). This observation does not reflect a real modification of the decay rate but is only the result of the lack of spectral resolution. Note that the good agreement with the theory indicates that the unidentified spectral feature at 58.4 eV does not significantly affect the ionization dynamics. A similar temporal evolution was obtained in [26], with some deviation due to the different experimental conditions (see table 2).

5. Time-frequency representation

5.1. Time-limited Fourier transform

The spectral and temporal domains provide distinct and complementary pictures of the autoionization dynamics. Similarly to what is done in ultrafast optics to characterize optical wave packets, new insights on the ionization process can be gained by representing the evolution of electronic wave packets in the time-frequency space. This can be achieved by using time-frequency representations, e.g. based on inverse Fourier transforms of the complex temporal amplitude

	λ_{IR}(nm)	σ_{IR}(meV)	Δt_{IR} (fs)	I_{IR} (W/cm^2)	σ_{XUV}(meV)	I_{XUV} (W/cm^2)	σ_{MBES}(meV)
This work	800	125	30	10^{11}	180	10^9	89
[26]	1295	26	70	2×10^{11}	400	-	190

Table 2. Comparison of the experimental parameters between this work and [26]: central wavelength, bandwidth, pulse duration, intensity of the IR, bandwidth and intensity of the resonant harmonic, and spectrometer resolution (from left to right).

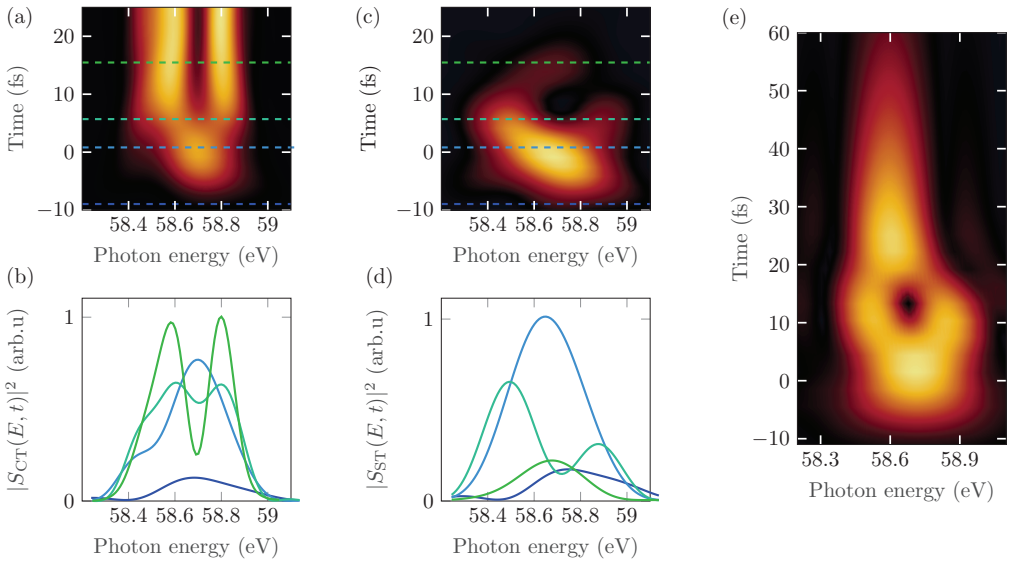

Figure 8. (a) Representation of $|S_{\mathrm{C}}|^2$ in colors, as a function of E_f and t. (b) Lineouts of $|S_{\mathrm{C}}|^2$ at the times indicated by the dashed lines in (a). (c) Representation of $|S_{\mathrm{ST}}|^2$ in colors, as a function of E_f and t. (d) Lineouts of $|S_{\mathrm{ST}}|^2$ at the times indicated by the dashed lines in (c). (e) Representation of $|S_{\mathrm{ST}}|^2$ in colors, as a function of E_f and t using simulated data for a 10 nm broad IR pulse.

of the wave packet with a temporal window. These transforms can be generally written as

$$S(E_{\mathrm{f}},t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau\ \tilde{A}_{\mathrm{n+1}}(\tau)\alpha(\tau - t)\exp\left(i\frac{E_{\mathrm{f}}\tau}{\hbar}\right), \quad (10)$$

where $\tilde{A}_{\mathrm{n+1}}(\tau)$ is the Fourier transform of $A_{\mathrm{n+1}}(E_{\mathrm{f}})$ and $\alpha(\tau - t)$ is the window function used to limit the temporal extent of the Fourier transform. This function can be a Heaviside function [$\alpha(t) = \Theta(-t)$], and we refer to equation 10 as a cumulative Fourier transform (CFT) [15] ($S = S_{\mathrm{C}}$). We also use a Super Gaussian function: $\alpha(t) = \exp[-t^6/(2\Delta t^6)]$, where Δt is the window width (typically 15 fs). In this case, equation 10 is a short-time Fourier transform (STFT) [46] ($S = S_{\mathrm{ST}}$).

$S_{\mathrm{C}}(E_{\mathrm{f}},t)$ represents the spectral amplitude accumulated until time t and its temporal variation shows how the wave packet builds up in the continuum, as shown in figure 8(a) and (b). $S_{\mathrm{ST}}(E_{\mathrm{f}},t)$ represents the spectral amplitude emitted within the time window and shows the evolution of the instantaneous frequencies emitted in the continuum [figure 8(c) and (d)]. Both representations indicate that during the first 5 fs, a smooth gaussian-like EWP emerges in the continuum. The shape of the wave packet reflects that of the ionizing pulse, revealing that the direct ionization is dominant. Passed this time, the direct and resonant paths start interfering giving rise to destructive interferences at the center of the wave packet (around $E_{\mathrm{f}} = 58.7$ eV) and constructive interferences on both sides. After 8 fs, the two representations start to differ. The STFT shows that the interferences disappear and a weak, spectrally narrow decay is observed around 58.6 eV. The XUV pulse has then passed the interaction region and the atoms cannot be directly ionized. However, the sp2$^+$ state can still decay in the continuum thus giving rise to this weak decay. In contrast, the CFT barely changes after 8 fs because of the small contribution from the decay to the accumulated spectral amplitude. Finally, figure 8(e) shows a STFT obtained from simulations carried out with a long IR

pulse. In this case, a decay corresponding to a 17 fs lifetime can be observed.

5.2. Wigner representation

The Wigner distribution (WD) is an alternative way of representing the time-frequency structure of the wave packet [47, 46]. Contrary to the STFT, the WD does not require gating the Fourier transform with an arbitrarily chosen window function. The WD can be defined both in the time and frequency domains as

$$W(E_\mathrm{f},t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau\, \tilde{A}_{\mathrm{n}+1}\left(t+\frac{\tau}{2}\right) \tilde{A}^*_{\mathrm{n}+1}\left(t-\frac{\tau}{2}\right) e^{iE_\mathrm{f}\tau/\hbar}$$
$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, A_{\mathrm{n}+1}\left(E_\mathrm{f}+\frac{\varepsilon}{2}\right) A^*_{\mathrm{n}+1}\left(E_\mathrm{f}-\frac{\varepsilon}{2}\right) e^{-i\varepsilon t/\hbar} \quad (11)$$

and can be seen as the Fourier transform of the auto-correlation function of the EWP. Additionally, one of the properties of this distribution is that the projections along the time (respectively frequency) axes (referred to as *marginals* in the literature) generates the spectral (respectively temporal) intensity of the wave packet: $\int W(E_\mathrm{f},t)\mathrm{d}t = |A_{\mathrm{n}+1}(E_\mathrm{f})|^2$ and $2\pi\int W(E_\mathrm{f},t)\mathrm{d}E_\mathrm{f} = |\tilde{A}_{\mathrm{n}+1}(t)|^2$. Finally, an interesting feature of this representation is that it is not a positive distribution. In the WD of coherent multicomponent signals, the different components interfere with each other and the distribution can take negative values.

Figure 9(a) shows the experimental Wigner distribution (WD) of the two-photon EWP emitted through the sp2$^+$ resonance. The spectrally large peak centered at $t = 0$ fs represents, like for the STFT, the direct ionization path. The temporally long and spectrally narrow feature centered at $E_\mathrm{f} = 58.6$ eV describes the decay of the sp2$^+$ state. Because these two processes have such distinct spectral-temporal representations, it is very easy to disentangle the direct ionization to the continuum states from the autoionization through the sp2$^+$ state. The negative peak and the shoulder between $E_\mathrm{f} = 58.7$ eV and $E_\mathrm{f} = 58.8$ eV represent the interferences between the two ionization paths. These results agree very well with the theoretical calculations as shown in figure 9(b). These interference effects provide information on the correlation between the direct and resonant ionization amplitudes. In our experimental conditions, the IR pulses were too short to allow a complete visualization of these correlation effects. In figure 9(c) we show the simulation of the WD that would be obtained using the same XUV pulses but spectrally-narrower IR pulses of 10 nm bandwidth corresponding to a pulse duration of roughly 100 fs. Very clear oscillations appear between 58.6 and 58.9 eV compared to the simulation in the experimental conditions. These oscillations are characterized by a frequency that increases linearly with the detuning and an amplitude that is damped as a function of time.

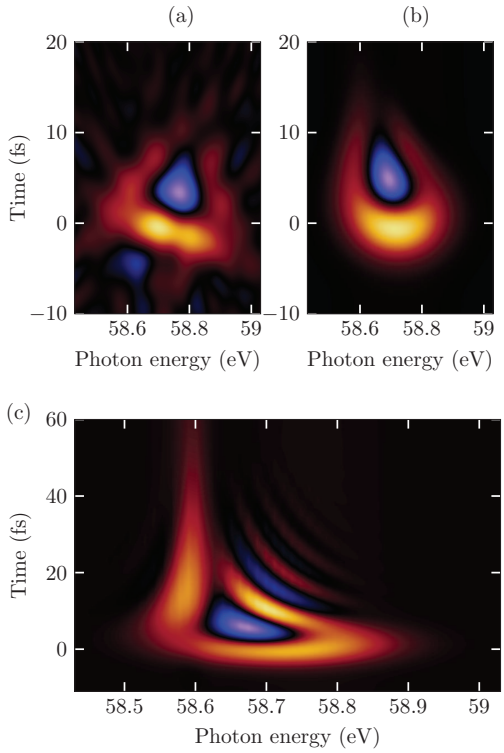

Figure 9. Wigner distribution. (a) Experimental WD, (b) simulated WD using the finite pulse model with experimental parameters for the XUV and IR pulses, (c) simulated WD using the finite pulse model with experimental parameters for the XUV and a 10nm broad IR pulse.

5.3. Analytical Wigner distribution

In this section we derive analytically the expression of the Wigner distribution for the complex Fano amplitude (equation 1). We first take the Fourier transform as in [26, 16]:

$$\tilde{R}(t) = \delta(t) - i\frac{\Gamma}{2\hbar}(q-i)\,\mathrm{e}^{-(iE_\Phi/\hbar+\Gamma/2\hbar)t}\,\Theta(t) \quad (12)$$

The Wigner distribution can be written as the sum of three terms, $W(E,t) = W_D + W_I + 2\mathrm{Re}\,(W_{ID})$, which are defined as:

$$W_D(E,t) = \int \delta(t+\frac{\tau}{2})\delta(t-\frac{\tau}{2})\,\mathrm{e}^{iE\tau/\hbar}\,\mathrm{d}\tau \quad (13)$$

$$W_I(E,t) = \frac{\Gamma^2}{4\hbar^2}\int (q-i)\mathrm{e}^{-(iE_\Phi/\hbar+\Gamma/2\hbar)\left(t+\frac{\tau}{2}\right)}\Theta\left(t+\frac{\tau}{2}\right)$$
$$\times\,(q+i)\mathrm{e}^{(iE_\Phi/\hbar-\Gamma/2\hbar)\left(t-\frac{\tau}{2}\right)}\Theta\left(t-\frac{\tau}{2}\right)\mathrm{e}^{iE\tau/\hbar}\,\mathrm{d}\tau \quad (14)$$

$$W_{ID}(E,t) = \int \mathrm{d}\tau\, \delta(t+\frac{\tau}{2})\, i\frac{\Gamma}{2\hbar}(q+i)$$
$$\times \exp\left[\left(\frac{iE_\Phi}{\hbar} - \frac{\Gamma}{2\hbar}\right)\left(t-\frac{\tau}{2}\right)\right]\Theta\left(t-\frac{\tau}{2}\right)\mathrm{e}^{iE\tau/\hbar} \quad (15)$$

The calculation of W_D is straightforward and gives $W_D = \delta(t)$. For W_I we get:

$$W_I = \frac{\Gamma^2}{2\hbar}(q^2+1)\exp\left(-\frac{\Gamma t}{\hbar}\right)\frac{\sin\left(2\frac{E-E_\Phi}{\hbar}t\right)}{E-E_\Phi} \quad (16)$$

Finally we get that

$$2\mathrm{Re}(W_{ID}) = \frac{\Gamma}{\hbar}e^{-\Gamma t/\hbar}\,\Theta(t)$$
$$\times\left[q\sin\left(\frac{2(E-E_\Phi)t}{\hbar}\right) - \cos\left(\frac{2(E-E_\Phi)t}{\hbar}\right)\right] \quad (17)$$

The first term, W_D, corresponds to the direct transition to the continuum and, once convolved with the spectrum of the ionizing pulse, results in a large feature observed at $t = 0$ fs. The second term W_I, describes the decay of the autoionizing state in the continuum, at the energy E_Φ. Finally the last term results from the interference of both contributions and leads to oscillations with an hyperbolic shape observed in figure 9(c).

6. Conclusion

In summary, we have presented calculations and measurements of the amplitude and phase of EWPs emitted through the sp2$^+$ and sp3$^+$ Fano resonances in helium using the Rainbow RABBIT technique. We discussed aspects that may affect these spectrally-resolved measurements, in particular the spectrometer resolution and the finite pulse effects. The retrieved amplitude and phase were then used to fully characterize the wave packets in the time-frequency space which allowed us to disentangle the dynamics associated with the different ionization channels. The sensitivity of the technique can be improved by using harmonics with a broad spectral width providing a locally smooth amplitude variation and allowing the measurement of fast changes in the ionization cross section. In addition, the combination of long dressing pulses to minimize finite-pulse effects with photoelectron spectrometers with high resolving power (combined with deconvolution techniques) can greatly increase the spectral resolution of the RABBIT technique. Time-frequency representations offer a powerful tool to characterize EWP emitted close to resonances where strong electron correlations lead to significant time-frequency couplings. In particular, we have shown that the WD can potentially provide unique insights into electron correlation during autoionization. This could be extended to the study of photoionization in more complex systems such as molecules of biological interest and solids. Another potential application of the WD is the complete tomographic reconstruction of partially coherent ultra-short pulses in the XUV and X-ray range [47].

Acknowledgments

This research was supported by the European Research Council (Advanced grant PALP), the Swedish Research Council, the Knut and Alice Wallenberg Foundation, Sweden, the Laserlab-Europe EU-H2020 654148, the EU H2020-MSCA-ITN-MEDEA-641789, the ANR-15-CE30-0001-CIMBAAD, ANR-11-EQPX0005-ATTOLAB and ANR-10-LABX-0039-PALM.

References

[1] V Schmidt. Photoionization of atoms using synchrotron radiation. Rep. Prog. Phys., 55:1483, 1992.
[2] U Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. Phys. Rev., 124:1866, 1961.
[3] RP Madden and K Codling. New autoionizing atomic energy levels in He, Ne, and Ar. Phys. Rev. Lett., 10:516, 1963.
[4] G Tanner, K Richter, and J-M Rost. The theory of two-electron atoms: between ground state and complete fragmentation. Rev. Mod. Phys., 72:497, 2000.
[5] HD Morgan and DL Ederer. Photoionization cross section of helium for photon energies 59-67 ev: The $(sp, 2n+)^1p^o$ rydberg series of autoionizing resonances. Phys. Rev. A, 29:1901, 1984.
[6] H Kossmann, B Krassig, and V Schmidt. New determination of beutler-fano parameters for the 3s3p 1p1 resonance in helium. J. Phys. B, 21:1489, 1988.
[7] M Domke, K Schulz, G Remmers, G Kaindl, and D Wintgen. High-resolution study of 1 p o double-excitation states in helium. Phys. Rev. A, 53:1424, 1996.
[8] J-E Rubensson, C Såthe, S Cramm, B Kessler, S Stranges, R Richter, M Alagia, and M Coreno. Influence of the radiative decay on the cross section for double excitations in helium. Phys. Rev. Lett., 83:947, 1999.
[9] F Penent et al. Observation of triplet doubly excited states in single photon excitation from ground state helium. Phys. Rev. Lett., 86:2758, 2001.
[10] A Czasch et al. Partial photoionization cross sections and angular distributions for double excitation of helium up to the $n = 13$ threshold. Phys. Rev. Lett., 95:243003, 2005.
[11] M Ossiander et al. Attosecond correlation dynamics. Nat. Phys., 13:280, 2017.
[12] M Isinger et al. Photoionization in the time and frequency domain. Science, 358:893, 2017.
[13] EP Månsson et al. Double ionization probed on the attosecond timescale. Nat. Phys., 10:207, 2014.
[14] M Drescher, M Hentschel, R Kienberger, M Uiberacker, V Yakovlev, A Scrinzi, T Westerwalbesloh, U Kleineberg, U Heinzmann, and F Krausz. Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy. Nature, 419:803, 2002.
[15] M Wickenhauser, J Burgdörfer, F Krausz, and M Drescher. Time resolved fano resonances. Phys. Rev. Lett., 94:023002, 2005.
[16] Z Zhao and C Lin. Theory of laser-assisted autoionization by attosecond light pulses. Phys. Rev. A, 71, 2005.
[17] S Gilbertson, M Chini, X Feng, S Khan, Y Wu, and Z Chang. Monitoring and controlling the electron

dynamics in helium with isolated attosecond pulses. Phys. Rev. Lett., 105:263003, 2010.

[18] H Wang, M Chini, S Chen, C-H Zhang, F He, Y Cheng, Y Wu, U Thumm, and Z Chang. Attosecond time-resolved autoionization of argon. Phys. Rev. Lett., 105:143002, 2010.

[19] PM Paul, ES Toma, P Breger, G Mullot, F Augé, P Balcou, HG Muller, and P Agostini. Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation. Science, 292:1689, 2001.

[20] HG Muller. Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions. Appl. Phys. B, 74, 2002.

[21] J Mairesse and F Quéré. Frequency-resolved optical gating for complete reconstruction of attosecond bursts. Phys. Rev. A, 71:011401(R), 2005.

[22] S Haessler, B Fabre, J Higuet, J Caillat, T Ruchon, P Breger, B Carré, E Constant, A Maquet, E Mével, P Salières, R Taïeb, and Y Mairesse. Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen. Phys. Rev. A, 80:011404, 2009.

[23] S Haessler, V Strelkov, LB Elouga Bom, M Khokhlova, O Gobert, J-F Hergott, F Lepetit, M Perdrix, T Ozaki, and P Salières. Phase distortions of attosecond pulses produced by resonance-enhanced high harmonic generation. New Journal of Physics, 15:013051, 2013.

[24] M Sabbar, S Heuser, R Boge, M Lucchini, T Carette, E Lindroth, L Gallmann, C Cirelli, and U Keller. Resonance effects in photoemission time delays. Phys. Rev. Lett., 115:133001, 2015.

[25] M Kotur et al. Spectral phase measurement of a fano resonance using tunable attosecond pulses. Nat. Commun., 7:10566, 2016.

[26] V Gruson et al. Attosecond dynamics through a fano resonance: Monitoring the birth of a photoelectron. Science, 354:734, 2016.

[27] A Kaldun et al. Observing the ultrafast buildup of a fano resonance in the time domain. Science, 354:738, 2016.

[28] C Ott, A Kaldun, P Raith, K Meyer, M Laux, J Evers, CH Keitel, CH Greene, and T Pfeifer. Lorentz meets fano in spectral line shapes: A universal phase and its laser control. Science, 340:716, 2013.

[29] C Ott et al. Reconstruction and control of a time-dependent two-electron wave packet. Nature, 516:374, 2014.

[30] JW Cooper, U Fano, and F Prats. Classification of two-electron excitation levels of helium. Phys. Rev. Lett., 10:518, 1963.

[31] D Kroon et al. Attosecond pulse walk-off in high-order harmonic generation. Opt. Lett., 39:2218, 2014.

[32] V Véniard, R Taïeb, and A Maquet. Phase dependence of (n+1)-color (n>1) ir-uv photoionization of atoms with higher harmonics. Phys. Rev. A, 54:721, 1996.

[33] Y Mairesse et al. Attosecond synchronization of high-harmonic soft x-rays. Science, 302:1540, 2003.

[34] R López-Martens et al. Amplitude and phase control of attosecond light pulses. Phys. Rev. Lett., 94:033001, 2005.

[35] K Klünder et al. Probing single-photon ionization on the attosecond time scale. Phys. Rev. Lett., 106:143002, 2011.

[36] M Swoboda, T Fordell, K Klünder, JM Dahlström, M Miranda, C Buth, KJ Schafer, J Mauritsson, A L'Huillier, and M Gisselbrecht. Phase measurement of resonant two-photon ionization in helium. Phys. Rev. Lett., 104:103003, 2010.

[37] J Caillat, A Maquet, S Haessler, B Fabre, T Ruchon, P Salières, Y Mairesse, and R Taïeb. Attosecond resolved electron release in two-color near-threshold photoionization of n-2. Phys. Rev. Lett., 106:093002, 2011.

[38] Á Jiménez-Galán, F Martín, and L Argenti. Two-photon finite-pulse model for resonant transitions in attosecond experiments. Phys. Rev. A, 93:023429, 2016.

[39] Á Jiménez-Galán, L Argenti, and F Martín. Modulation of attosecond beating in resonant two-photon ionization. Phys. Rev. Lett., 113:263001, 2014.

[40] WH Richardson. Bayesian-based iterative method of image restoration∗. J. Opt. Soc. Am., 62:55, 1972.

[41] LB Lucy. An iterative technique for the rectification of observed distributions. Astronomical Journal, 79:745, 1974.

[42] DSC Biggs and M Andrews. Asymmetric iterative blind deconvolution of multiframe images. In Proc. SPIE, volume 3461, page 328, 1998.

[43] C-G Wahlström, J Larsson, A Persson, T Starczewski, S Svanberg, P Salières, P Balcou, and A L'Huillier. High-order harmonic generation in rare gases with an intense short-pulse laser. Phys. Rev. A, 48:4709, 1993.

[44] P Salières, A L'Huillier, and M Lewenstein. Coherence control of high-order harmonics. Phys. Rev. Lett., 74:3776, 1995.

[45] K Varjù et al. Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses. J. Mod. Opt., 52:379, 2005.

[46] L Cohen. Time-frequency distributions-a review. Proceedings of the IEEE, 77:941, 1989.

[47] C Bourassin-Bouchet and M-E Couprie. Partially coherent ultrafast spectrography. Nat. Commun., 6:6465, 2015.

ÉCOLE DOCTORALE
Ondes et Matière
(EDOM)

Titre : Etude de dynamiques de photo-ionisation résonante à l'aide d'impulsions attosecondes

Mots clés : Attoseconde, Photo-ionisation, Dynamique, Champ fort, Résonances

Résumé : Cette thèse s'intéresse à la photo-ionisation de systèmes atomiques et moléculaires en phase gazeuse à l'aide d'harmoniques d'ordre élevé, un rayonnement cohérent dans le domaine de l'extrême ultra-violet (10-100 eV) sous la forme de trains d'impulsions attosecondes (1 as = 10^{-18} s). Dans un premier temps, les dynamiques électroniques au cours de l'auto-ionisation de gaz rares sont étudiées par interférométrie électronique. L'auto-ionisation résulte de l'interférence entre un chemin d'ionisation direct et un chemin résonant pour lequel l'atome reste transitoirement piégé dans un état excité. L'amplitude de la transition associée à ces processus est accessible via des expériences de photo-ionisation dans le domaine spectral (sur synchrotron par exemple), mais ce n'est pas le cas de la phase qui est pourtant essentielle à la compréhension de la dynamique électronique. Nous avons développé plusieurs méthodes interférométriques afin de mesurer la phase spectrale associée aux transitions électroniques vers des résonances de Fano dans les gaz rares. A partir des informations dans le domaine spectral, nous avons reconstruit pour la première fois la dynamique d'auto-ionisation ultra-rapide dans le domaine temporel et observé les interférences électroniques donnant lieu au profil de raie asymétrique. Dans un second temps, la photo-ionisation de molécules de NO est étudiée dans le référentiel moléculaire et utilisée comme un polarimètre afin de caractériser complètement l'état de polarisation du rayonnement harmonique, et en particulier de distinguer la partie du rayonnement polarisée circulairement d'une éventuelle partie dépolarisée. Nous présentons les résultats des mesures de polarimétrie moléculaire dans le cas de la génération d'harmoniques par un champ à deux couleurs polarisées circulairement en sens opposé. Ces études, complétées par des simulations numériques, permettent de proposer des conditions optimales de génération de rayonnement harmonique polarisé circulairement et contribuent à ouvrir la voie vers des études de dichroïsme circulaire ultra-rapide dans la matière.

Title : Application of attosecond pulses to resonant photoionization dynamics

Keywords : Attosecond, Photoionization, Dynamics, Strong field, Resonances

Abstract : In this work, photoionzation of atomic and molecular species in the gas phase is investigated with high-harmonic radiation. In a first part, electronic dynamics in the autoionization process of rare gases in studied with electron interferometry. This method gives access to the spectral phase of the transition to the autoionizing state, and allows the reconstruction of the entire autoionization dynamics. The ultrafast electronic dynamics, as well as the build-up of the celebrated asymmetric Fano profile, are observed experimentally for the first time. In a second part, photoionization of NO molecules in the molecular frame is used as a polarimeter to completeley characterize the polarization state of high-harmonics. In particular, this method can address the challenging disentanglement of the circular and unpolarized components of the light. The experimental results, completed by numerical simulations, allow defining optimal generation conditions of fully circularly-polarized harmonics for advanced studies of ultrafast dichroisms in matter.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France