



**HAL**  
open science

# Spectroscopie de photoionisation d'atomes et molécules en phase gazeuse aux échelles de temps femtoseconde et attoseconde

Dominique Platzer

► **To cite this version:**

Dominique Platzer. Spectroscopie de photoionisation d'atomes et molécules en phase gazeuse aux échelles de temps femtoseconde et attoseconde. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASP088 . tel-03125285

**HAL Id: tel-03125285**

**<https://theses.hal.science/tel-03125285>**

Submitted on 29 Jan 2021

**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.

# Spectroscopie de photoionisation d'atomes et molécules en phase gazeuse aux échelles de temps femtoseconde et attoseconde

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay**

École doctorale n° 572, Ondes et matière (EDOM)  
Spécialité de doctorat : lasers, molécules, rayonnement atmosphérique  
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, LIDYL, 91191,  
Gif-sur-Yvette, France  
Réfèrent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue en visioconférence totale,  
le 14 décembre 2020, par**

**Dominique PLATZER**

## Composition du jury :

<b>Sophie KAZAMIAS</b> Professeure, Université Paris-Saclay (LASERIX)	Présidente
<b>Valérie BLANCHET</b> Directrice de Recherche (HDR), CNRS, CEA, Université de Bordeaux, (CELIA)	Rapporteuse & Examinatrice
<b>Franck LÉPINE</b> Directeur de Recherche (HDR), CNRS, Université Lyon I (ILM)	Rapporteur & Examinateur
<b>Danielle DOWEK</b> Directrice de Recherche Émérite, CNRS, Université Paris-Saclay (ISMO)	Examinatrice
<b>Stefan HAESSLER</b> Chercheur, CNRS, ENSTA, École Polytechnique (LOA)	Examinateur
<b>Pascal SALIÈRES</b> Directeur de Recherche, CEA (LIDYL)	Directeur de thèse
<b>Thierry RUCHON</b> Chercheur, CEA (LIDYL)	Co-encadrant

SPECTROSCOPIE DE PHOTOIONISATION D'ATOMES ET MOLÉCULES EN PHASE GAZEUSE  
AUX ÉCHELLES DE TEMPS FEMTOSECONDE ET ATTOSECONDE

© 2020 Dominique Platzer  
All rights reserved

Plateforme ATTOLab  
Laboratoire Interactions, Dynamiques et Lasers  
Institut Rayonnement Matière Saclay  
Direction de la Recherche Fondamentale  
Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives  
91191 Gif-sur-Yvette  
France

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

ATTO  
~ Lab



---

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1 Concepts fondamentaux et aspects expérimentaux</b>	<b>11</b>
1.1 Interaction d'un atome avec un champ laser intense	11
1.2 ATI	14
1.2.1 Éjection directe	14
1.2.2 Diffusion sur le potentiel ionique	14
1.2.3 Structure spectrale de l'émission électronique	15
1.3 Génération d'harmoniques d'ordre élevé	16
1.3.1 Atome isolé	16
1.3.2 Aspects macroscopiques	20
1.4 Interaction d'un atome avec un champ XUV faible, délais de photoionisation	22
1.5 Mise en œuvre expérimentale sur ATTOLab	24
1.5.1 Double système laser FAB1-10	25
1.5.2 Ligne de lumière XUV attoseconde SE1	26
1.5.3 Stabilisation passive de l'interféromètre	30
1.5.4 Améliorations en cours	33
1.5.5 MBES	34
1.6 Conclusion	37
<b>2 Dynamique de dissociation femtoseconde de l'iodométhane</b>	<b>39</b>
2.1 Introduction	39
2.2 Dispositif expérimental	42
2.2.1 Faisceau de pompe	43
2.2.2 Faisceau de sonde	44
2.2.3 Corrélation croisée des deux faisceaux	46
2.2.4 Injection de CH <sub>3</sub> I	49
2.3 Étude par spectroscopie Auger	50
2.3.1 Objectifs	50
2.3.2 Xénon	52
2.3.3 Iodométhane	54



2.3.4	Conclusion et perspectives pour la spectroscopie Auger	57
2.4	Étude par ATI	57
2.4.1	Évolution du signal avec les intensités UV et IR	61
2.4.2	Estimation des intensités UV et IR	61
2.4.3	Évolution temporelle	63
2.4.4	Mélange iodométhane et xénon	67
2.4.5	Conclusion et perspectives pour la spectroscopie ATI	68
2.5	Conclusion et perspectives	70
<b>3</b>	<b>Spectroscopie RABBIT</b>	<b>73</b>
3.1	Version initiale	75
3.1.1	Caractérisation temporelle de trains d'impulsions attosecondes	75
3.1.2	Mesure de délais de photoionisation	80
3.1.3	Cas des résonances fines	81
3.2	Rainbow-RABBIT	82
3.3	RABBIT résolu angulairement	83
3.3.1	Écriture et analyse du signal	83
3.3.2	Études existantes	86
3.4	Conclusion	87
<b>4</b>	<b>Dynamique d'ionisation attoseconde au niveau des minima de Cooper de l'argon</b>	<b>89</b>
4.1	Description du minimum de Cooper	89
4.1.1	Aspects historiques	89
4.1.2	Mise en évidence	91
4.1.3	Cas de l'argon	94
4.2	Mesures de délais d'ionisation au niveau des minima de Cooper 3s et 3p de l'argon	97
4.2.1	Introduction	97
4.2.2	Mise en œuvre expérimentale	97
4.2.3	Résultats	101
4.2.4	Comparaison avec les prédictions théoriques	107
4.2.5	Discussion à basse énergie	108
4.3	Conclusion et perspectives	113
<b>5</b>	<b>Développement d'un spectromètre imageur de vecteurs vitesse</b>	<b>115</b>
5.1	Introduction	115
5.2	Principe de fonctionnement	119
5.2.1	Lentille électrostatique	120
5.2.2	Détection	123
5.2.3	Inversion d'Abel	124
5.3	Conception d'une lentille électrostatique haute résolution à l'aide de simulations numériques	126
5.3.1	Lentilles existantes	126
5.3.2	Définition de la gamme d'énergie	127

5.3.3	Étude de la résolution en énergie	129
5.3.4	Optimisation de la géométrie de la lentille	129
5.4	Construction du spectromètre	142
5.4.1	Châssis	142
5.4.2	Enceinte à vide et injection de gaz	142
5.4.3	Lentille électrostatique	145
5.4.4	Électronique	147
5.4.5	Acquisition d'images	149
5.5	Premières mesures avec une lampe à décharge	149
5.5.1	Conditions expérimentales	149
5.5.2	Circularisation des images	151
5.5.3	Inversion d'Abel	152
5.6	Premières mesures sur la ligne SE1	155
5.7	Conclusion et perspectives	157
<b>6</b>	<b>Dynamique de photoionisation attoseconde résolue spectralement et angulairement dans l'hélium</b>	<b>159</b>
6.1	Introduction	159
6.2	Dispositif expérimental	160
6.3	Cas non résonant	162
6.3.1	Résultats	162
6.3.2	Discussion	166
6.4	Résonance $1s3p$	171
6.4.1	Résultats	171
6.4.2	Interprétation	174
6.5	Conclusion et perspectives	176
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>179</b>
<b>A</b>	<b>Relations d'incertitude temps-fréquence</b>	<b>183</b>
<b>B</b>	<b>Synchronisation de deux impulsions femtosecondes</b>	<b>185</b>
<b>C</b>	<b>Extraction de la phase d'un signal harmonique</b>	<b>191</b>
	<b>Remerciements</b>	<b>201</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>203</b>

---

## Liste des abréviations

- AOPDF** : *Acousto-Optic Programmable Dispersive Filter* - Filtre dispersif acousto-optique programmable
- AOPGCF** : *Acousto-Optic Programmable Gain Control Filter* - Filtre de contrôle de gain acousto-optique programmable
- ATI** : *Above-Threshold Ionization* - Ionisation au-dessus du seuil
- BBO** :  $\beta$ -*Barium Borate (BBO)* - Cristal utilisé pour ses effets non linéaires
- BNC** : *Bayonet Neill–Concelman* - Type de connecteur de câble coaxial
- BSHV** : *Bakeable Safe High Voltage* - Type de connecteur de câble coaxial haute tension
- CCD** : *Charge-Coupled Device* - Dispositif à transfert de charge
- CEP** : *Carrier-Envelope Phase* - Phase entre enveloppe et porteuse
- COLTRIMS** : *Cold-Target Recoil-Ion Momentum Spectrometer*
- CPA** : *Chirped Pulse Amplification* - Amplification d'impulsions par dérive de fréquence
- CRAB** : *Complete Reconstruction of Attosecond Bursts* - Technique de caractérisation des impulsions attosecondes
- DLL** : *Dynamic Link Library* - Bibliothèque de liens dynamiques
- FROG** : *Frequency Resolved Optical Gating* - Technique de caractérisation des impulsions femtosecondes
- GDD** : *Group Delay Dispersion* - Dispersion de retard de Groupe
- GVD** : *Group Velocity Dispersion* - Dispersion de vitesse de groupe
- HHG** : *High Harmonic Generation* - Génération d'harmoniques d'ordre élevé
- HT** : Haute Tension
- IR** : *Infra-Red* - Infrarouge
- MBES** : *Magnetic Bottle Electron Spectrometer* - Spectromètre électronique à bouteille magnétique
- MCP** : *Micro Channel Plate* - Galette à micro-canaux
- OPA** : *Optical Parametric Amplifier* - Amplificateur Paramétrique Optique
- PTFE** : Polytétrafluoroéthylène
- RABBIT** : *Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photon Transitions* - Reconstruction du battement attoseconde par interférences entre transitions à deux photons
- REMPI** : *Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization* - Ionisation multiphotonique exacerbée par résonance
- RPAE** : *Random-Phase Approximation with Exchange* - Approximation de phase aléatoire avec échange
- SFA** : *Strong Field Approximation* - Approximation du champ fort
- SHV** : *Safe High Voltage* - Type de connecteur de câble coaxial haute tension
- SMC** : *SubMiniature version C* - Type de connecteur de câble coaxial
- SPIDER** : *Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction* - Technique de caractérisation des impulsions femtosecondes
- TOF** : *Time Of Flight* - Temps de vol
- TURTLE** : *Timing-jitter Unaffected Rabbit Time deLay Extraction* - Variante de la technique RABBIT
- UVFS** : *Ultra Violet grade Fused Silica* - Silice amorphe synthétique présentant une bonne transmission dans l'ultra-violet
- VMIS** : *Velocity Map Imaging Spectrometer* - Spectromètre imageur de vecteurs vitesse
- XUV** : *eXtreme Ultra Violet* - Ultra-violet extrême

---

## Introduction

L'effet photoélectrique, découvert par [Hertz \(1887\)](#) est l'un des exemples les plus connus d'interaction entre lumière et matière. Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement lumineux, il émet des électrons dont l'énergie ne dépend pas de l'intensité lumineuse mais de sa fréquence. Cette propriété, curieuse pour l'époque et mise en évidence par [Lenard \(1902\)](#), fut rationalisée par [Einstein \(1905\)](#), qui au moyen du concept de *quantum* de lumière (plus tard appelé photon) pose une des pierres angulaires de la mécanique quantique. À cette occasion est formulée la loi de Planck-Einstein :

$$E_c^{\max} = h\nu - I_p \quad (1)$$

indiquant que l'énergie cinétique maximale  $E_c^{\max}$  qu'un électron puisse acquérir est proportionnelle à la fréquence  $\nu$  de la lumière incidente, avec un décalage  $I_p$  appelé potentiel d'ionisation dans les gaz ou travail de sortie dans les solides. La constante de proportionnalité  $h = 6,63 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$  est introduite pour la première fois par [Planck \(1901\)](#) et porte désormais son nom. En pratique, les fréquences lumineuses nécessaires à la libération d'un électron se situent dans les domaines ultra-violet (UV) ou X.

Si l'effet photoélectrique est dans un premier temps étudié en tant que tel, le fait qu'il soit intrinsèquement lié à l'espèce irradiée le transforme peu à peu en un outil permettant de sonder la matière. Ainsi naît la spectroscopie de photoélectrons, qui vient compléter les spectroscopies d'absorption et d'émission de photons. Les premiers spectres de photoélectrons sont alors mesurés notamment dans le domaine X au sein de solides métalliques ou cristallins ([Robinson, 1923](#)) ainsi que dans l'UV au sein de vapeurs d'alcalins ([Williamson, 1923](#)).

Dans les décennies qui suivent, l'amélioration de la résolution des instruments permet de mesurer des spectres de photoélectrons d'une qualité sans précédent ([Siegbahn, 1982](#)). Par ailleurs l'avènement des sources synchrotrons à partir des années 1960 permet de disposer d'un rayonnement extrêmement brillant dans une plage de fréquences allant de l'infrarouge (IR) jusqu'aux X durs. La région de l'extrême ultra-violet (XUV) devient alors beaucoup plus accessible et permet d'étudier les niveaux de valence profonds, à mi-chemin entre les niveaux de valence et de cœur.

De nouveaux processus électroniques sont alors mis en évidence puis étudiés en détail. On peut mentionner :

- l'effet [Auger \(1923 1925\)](#) se produisant lorsqu'un électron de cœur est éjecté de l'atome. Un deuxième électron vient combler la lacune ainsi formée et l'excédant d'énergie provoque l'éjection d'un troisième électron, appelé électron Auger;
- l'autoionisation ([Beutler, 1935](#) ; [Fano, 1961](#)) consistant à peupler de manière transitoire des états électroniques quasi liés au-dessus du seuil d'ionisation, dont la relaxation conduit à l'ionisation ;
- les minima de [Cooper \(1962\)](#) qui sont une manifestation de l'annulation de la transition dipolaire électrique entre un état lié et le continuum en raison de la géométrie des orbitales électroniques en jeu ;
- l'excitation d'un électron dans un état lié (*shake-up*) ou dans le continuum (*shake-off*) accompagnant l'éjection d'un photoélectron (voir par exemple [Svensson et al., 1988](#)).

À cette époque, les expériences consistent à n'enregistrer que des spectres statiques et très peu d'informations sont obtenues sur la dynamique des processus électroniques impliqués. Les seules informations temporelles accessibles sont alors des durées caractéristiques qui sont extraites à partir de la largeur spectrale des pics de photoélectrons. Est alors exploitée la relation d'incertitude temps-fréquence :

$$\Delta t \Delta \nu \geq \frac{1}{4\pi}, \quad (2)$$

avec  $\Delta t$  et  $\Delta \nu$  les largeurs caractéristiques temporelle et spectrale, respectivement.

Les largeurs spectrales typiques mesurées allant de la dizaine de milli-électron-volts (1 eV =  $1,6 \times 10^{-19}$  J) pour l'autoionisation à la dizaine d'électron-volts pour les minima de Cooper, les temps caractéristiques associés vont de la centaine de femtosecondes (1 fs =  $1 \times 10^{-15}$  s) jusqu'à la centaine d'attosecondes (1 as =  $1 \times 10^{-18}$  s). Ainsi, les dynamiques électroniques demeurent longtemps inaccessibles par manque d'impulsions lumineuses aussi brèves.

Deux paliers technologiques sont franchis au cours des années 1980. Le premier est l'apparition de lasers à colorants pulsés à des durées sub-picosecondes (1 ps =  $1 \times 10^{-12}$  s) dans le domaine visible. Il est alors possible d'effectuer des expériences de spectroscopie pompe-sonde femtoseconde qui permettent de suivre en temps réel le mouvement des noyaux atomiques au sein de molécules. Ceci donne naissance à la femtochimie ([Zewail, 1988](#)) qui bénéficie par ailleurs de l'amélioration continue des spectromètres adaptés à la phase gazeuse, permettant de mesurer avec une résolution croissante l'énergie des photoions/photoélectrons ([Kruit et Read, 1983](#)), mais aussi leur angle d'émission ([Chandler et Houston, 1987](#) ; [Eppink et Parker, 1997](#)), parfois même en coïncidence ([Ullrich et al., 1997](#) ; [Dörner et al., 2000](#) ; [Lebech et al., 2002](#)).

Le second palier est le développement de la technique d'amplification par dérive de fréquence, ou CPA ([Strickland et Mourou, 1985](#)) qui permet de générer des impulsions lumineuses intenses et brèves. De nouveaux processus électroniques extrêmement non linéaires sont alors mis en évidence, comme l'ionisation au-dessus du seuil (en anglais *Above-Threshold Ionization* ou ATI) découverte par [Agostini et al. \(1979\)](#) ou la génération d'harmoniques d'ordre élevé (*High Harmonic Generation* ou HHG) découverte par [McPherson et al. \(1987\)](#) et [Ferry et al. \(1988\)](#). Comme pour l'effet photoélectrique, ces phénomènes ont d'abord eux-mêmes constitué un sujet d'étude avant d'être utilisés comme outils pour sonder les dynamiques électroniques. En effet, au cours de ces processus, un électron est accéléré par le champ laser et explore le potentiel de

son ion parent avant d'être recombinaé ou diffusé. Les spectres d'électrons/ions fragments (ATI) ou de photons (HHG) mesurés contiennent alors la signature de l'espèce excitée avec une résolution sub-femtoseconde (Lein et al., 2002 ; Niikura et al., 2002 ; Haessler et al., 2011).

Par ailleurs, le phénomène HHG permet d'obtenir un rayonnement constitué d'un grand nombre d'harmoniques de la fréquence laser fondamentale, s'étendant sur plusieurs dizaines d'électron-volts et principalement situées dans l'XUV. Héritant des propriétés de cohérence du laser fondamental, il est remarqué que ce rayonnement pouvait potentiellement être le support d'impulsions attosecondes (voir équation A.5), à condition que les harmoniques qui le constituent aient une certaine relation de phase (Farkas et Tóth, 1992 ; Harris et al., 1993). Cette dernière est déterminée expérimentalement au début du XXI<sup>e</sup> siècle et démontre ainsi la production d'impulsions attosecondes isolées (Hentschel et al., 2001) ou sous forme de trains (Paul et al., 2001). Elles sont alors rapidement utilisées en spectroscopie de photoionisation qui devient alors attoseconde.

Plusieurs schémas expérimentaux sont alors possibles. Une approche directe consiste à transposer les schémas pompe-sonde femtosecondes au domaine attoseconde. Si l'idéal est de disposer de deux impulsions attosecondes dont le retard relatif peut être contrôlé (Tzallas et al., 2011), ceci est peu aisé expérimentalement en raison du faible flux HHG ainsi que de la relative difficulté de manipuler les longueurs d'onde XUV. Sont alors préférés des schémas où une seule impulsion XUV est utilisée, comme pompe (Calegari et al., 2014) ou comme sonde (Drescher et al., 2016) et combinée avec une impulsion issue du laser fondamental. L'évolution du signal est alors suivie par spectroscopie d'électrons, d'ions ou de photons. Dans le dernier cas, on parle de spectroscopie d'absorption transitoire attoseconde (voir par exemple Goulielmakis et al., 2010).

Toujours en combinant des impulsions IR et XUV, d'autres approches s'éloignent du schéma pompe-sonde classique pour tenter d'obtenir une résolution temporelle sub-femtoseconde malgré une durée de corrélation croisée des deux impulsions supérieure à la femtoseconde. Deux grandes techniques, basées sur la spectroscopie de photoélectrons, se démarquent alors :

- le *streaking* attoseconde (Itatani et al., 2002 ; Kienberger et al., 2004) exploitant la déflexion énergétique ou angulaire des photoélectrons XUV par le champ électrique de l'impulsion IR intense qui sert alors d'horloge et permet d'atteindre une résolution temporelle égale à une fraction de cycle optique (à une longueur d'onde de 800 nm, une période d'oscillation du champ vaut 2,7 fs). Cette technique requiert l'utilisation d'impulsions attosecondes isolées ;
- le RABBIT (*Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photon Transitions*, Paul et al., 2001 ; Muller, 2002), adapté aux trains d'impulsions attosecondes et basé sur l'interférométrie spectrale des paquets d'ondes électroniques à deux photons XUV+IR.

Initialement conçues pour caractériser temporellement des impulsions attosecondes, ces techniques se sont avérées particulièrement efficaces pour mesurer la phase spectrale des paquets d'ondes électroniques eux-mêmes. Elles ont notamment permis d'accéder pour la première fois aux délais de photoionisation (Wigner, 1955) causés par la diffusion du photoélectron sur son ion parent et valant typiquement quelques dizaines d'attosecondes. De telles expériences ont été effectuées dans les solides (Cavaliere et al., 2007), molécules (Haessler et al., 2009) ou atomes Schultze et al. (2010). Il a également été possible d'étudier temporellement les

dynamiques de certains processus électroniques mentionnés plus haut comme les minima de Cooper (Klünder et al., 2011 ; Guénot et al., 2012) ou l'autoionisation (Kotur et al., 2016 ; Gruson et al., 2016).

Ces dernières années, un intérêt particulier a été porté sur la possibilité d'ajouter à ces expériences une résolution en angle d'émission du photoélectron (Heuser et al., 2016 ; Cirelli et al., 2018), permettant notamment de mesurer une asymétrie des délais de photoionisation au sein de molécules (Vos et al., 2018), ainsi qu'une résolution en spin (Jordan et al., 2017 ; Fanciulli et al., 2017). L'idée est alors d'accéder à une image la plus complète possible du phénomène de photoémission.

L'objectif de cette thèse a été de poursuivre l'investigation expérimentale des dynamiques électroniques ultra-rapides au sein d'atomes (argon et hélium) et molécules (iodométhane) tout en développant de nouveaux outils spectroscopiques permettant de compléter la description de ces processus physiques.

Dans le premier chapitre seront présentés quelques éléments conceptuels et expérimentaux associés à la spectroscopie de photoionisation attoseconde. Les phénomènes ATI et HHG seront d'abord décrits au moyen d'un modèle semi-classique simple puis les délais d'ionisation seront définis. Enfin, le dispositif expérimental complet sera présenté.

Le deuxième chapitre décrira une étude de la dissociation femtoseconde de l'iodométhane au moyen de deux schémas expérimentaux originaux. Le premier s'appuie sur la spectroscopie d'électrons Auger obtenus suite à la création d'un trou au niveau de cœur  $4d$  de l'iode. Le second est basé sur la spectroscopie ATI. Ces expériences sont le fruit d'une collaboration avec l'équipe de Marc Simon (LCPMR, Paris) et Denis Cubaynes (ISMO, Orsay).

Le principe de la technique RABBIT sera détaillé dans le troisième chapitre, aussi bien dans sa conception initiale que dans ses variantes résolues spectralement (Rainbow-RABBIT) et angulairement. Le quatrième chapitre décrira des expériences exploitant la technique Rainbow-RABBIT pour mesurer les délais de photoionisation au niveau des minima de Cooper  $3s$  et  $3p$  de l'argon. Ces études ont été effectuées en collaboration avec Jan Marcus Dahlström (Lund) et Eva Lindroth (Stockholm) ainsi qu'avec l'équipe d'Anne L'Huillier (Lund).

Les deux derniers chapitres se focaliseront sur la résolution angulaire des délais de photoionisation. Le cinquième chapitre décrira la conception puis la construction d'un spectromètre imageur de vecteurs vitesse (VMIS) dont les caractéristiques techniques ont été optimisées pour la spectroscopie attoseconde. Enfin, le sixième et dernier chapitre présentera des mesures de délais de photoionisation résolus angulairement dans l'hélium, effectuées en collaboration avec l'équipe de Lionel Poisson (LIDYL).

# Concepts fondamentaux et aspects expérimentaux

## 1.1 Interaction d'un atome avec un champ laser intense

Dans cette section est présenté un modèle semi-classique permettant de décrire qualitativement les phénomènes d'ionisation au-dessus du seuil (en anglais *Above-Threshold Ionization*, ou ATI) et de génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG). Dans la littérature, il porte souvent le nom de modèle en deux/trois étapes ou *simple-man model* (Schafer et al., 1993 ; Corkum, 1993). S'il permet d'appréhender de manière qualitative et intuitive le comportement des spectres ATI et HHG, il doit être complété d'un point de vue quantitatif par des traitements quantiques, comme le modèle SFA (*Strong Field Approximation*, voir notamment Lewenstein et al. (1995) dans le cas de l'ATI et Lewenstein et al. (1994) dans le cas de la HHG).

Pour rester le plus simple possible, considérons l'électron de l'atome hydrogène dans son état fondamental d'énergie  $-I_p$ , avec  $I_p$  le potentiel d'ionisation. Cet électron est soumis au potentiel coulombien du noyau, écrit ici à une dimension :

$$V_{\text{at}}(x) = \frac{q_e}{4\pi\epsilon_0|x|}, \quad (1.1)$$

avec  $q_e$  la charge élémentaire,  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide et  $|x|$  la distance électron-noyau. L'amplitude du champ électrique associé  $\mathbf{F}_{\text{at}} = -\nabla V_{\text{at}}$ , exprimé en jauge longueur, peut être estimée en prenant  $|x| = a_0$  avec  $a_0$  le rayon de la première orbite de Bohr et vaut

$$\|\mathbf{F}_{\text{at}}(a_0)\| = \frac{q_e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = 5,14 \times 10^{11} \text{ V.m}^{-1}. \quad (1.2)$$

Ceci constitue l'unité atomique (u. a.) de champ électrique.

On ajoute à présent le champ laser  $\mathbf{F}$  polarisé linéairement selon  $\mathbf{u}_x$  et de pulsation  $\omega$  (ou longueur d'onde  $\lambda$  ou encore période  $T_L$ ). Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, ce champ dépend uniquement du temps et s'écrit

$$\mathbf{F}(t) = F_0 \cos(\omega t) \mathbf{u}_x. \quad (1.3)$$

L'énergie totale de l'électron vaut alors :

$$E_{\text{tot}}(x, t) = -\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0|x|} + q_e x F_0 \cos(\omega t). \quad (1.4)$$



Si le champ laser possède une amplitude non négligeable par rapport à  $V_{\text{at}}(x)$ , il ne peut pas être traité comme une perturbation. En général, on compare plutôt les intensités  $I$  que les amplitudes  $F$  qui sont reliées par l'équation :

$$I = \frac{c \epsilon_0}{2} F^2 \quad (1.5)$$

avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide. L'intensité  $I_{\text{at}}$  correspondant à la valeur du champ coulombien donnée dans l'équation 1.2 vaut alors  $3,51 \times 10^{16} \text{ W.cm}^{-2}$  (unité atomique d'intensité) et l'on qualifie d'intense le champ laser lorsque son intensité  $I_L$  est de l'ordre de ou supérieure à  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ .

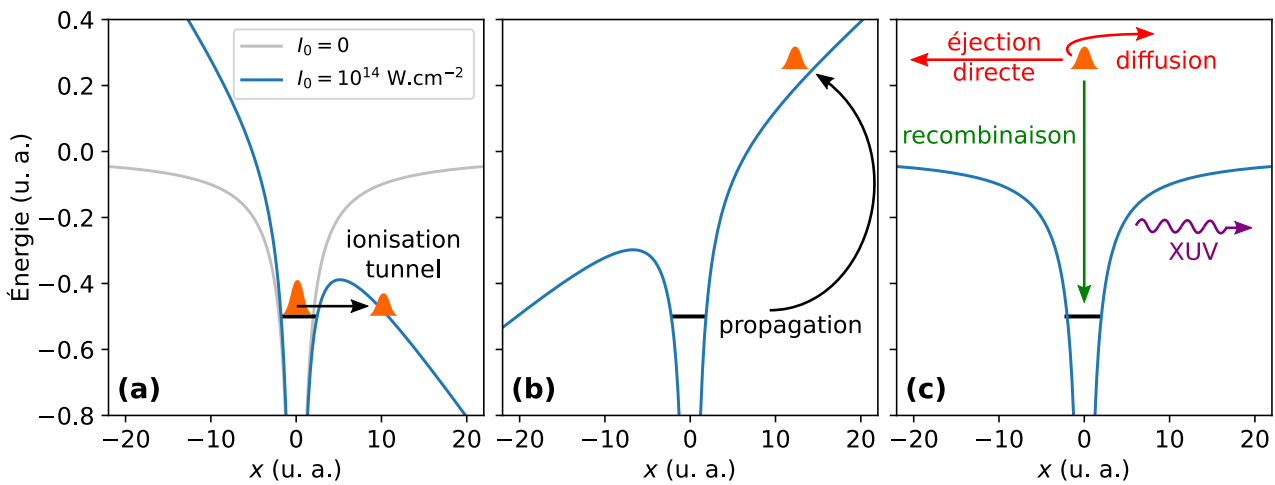


FIGURE 1.1 – Potentiel ressenti par l'électron dans l'atome d'hydrogène (potentiel d'ionisation  $I_p = 13,7 \text{ eV} = 0,5 \text{ u.a.}$ ) en présence d'un champ laser d'intensité  $I_L = 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  (courbe bleue) ainsi qu'en l'absence de champ (courbe grise). Les trois panneaux résument les trois étapes du modèle semi-classique : (a) ionisation tunnel (b) propagation et (c) recombinaison dans le cas de la HHG (flèche verte) ou éjection directe/diffusion dans le cas de l'ATI (flèches rouges).

Comme on le voit sur la figure 1.1 (a), lorsque le champ laser est à son maximum, il distord le potentiel coulombien et fait apparaître une barrière qu'une partie du paquet d'ondes électronique peut alors franchir par effet tunnel. La probabilité de cette ionisation tunnel dépend de la hauteur et de l'épaisseur de la barrière ainsi que de la durée pendant laquelle elle est abaissée. C'est la première étape du modèle. Dans un cas extrême, le champ laser est suffisamment intense pour supprimer complètement la barrière et on peut montrer que l'intensité correspondante, appelée intensité de suppression de barrière et notée  $I_{\text{BS}}$ , vaut

$$I_{\text{BS}} = \frac{I_p^4}{16} \quad (1.6)$$

Les intensités de suppression de barrière des gaz rares, couramment utilisés pour la HHG, sont regroupées dans le tableau 1.1.

Gaz	$I_p$ (eV)	$I_{BS}$ (W.cm <sup>-2</sup> )
He	24,58	$1,5 \times 10^{15}$
Ne	21,56	$8,7 \times 10^{14}$
Ar	15,76	$2,5 \times 10^{14}$
Kr	14,00	$1,5 \times 10^{14}$
Xe	12,12	$8,6 \times 10^{13}$

TABLEAU 1.1 – Potentiels d'ionisation et intensités de suppression de barrière des gaz rares.

Le champ laser oscillant dans le temps, il est nécessaire de prendre en compte un second paramètre, dynamique cette fois, permettant d'évaluer si l'électron dispose d'un temps  $T_{\text{tun}}$  suffisant pour franchir la barrière. C'est le paramètre de [Keldysh \(1965\)](#)

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (1.7)$$

avec  $U_p$  l'énergie pondéromotrice du champ :

$$U_p = \frac{q_e^2 F_0^2}{4m_e \omega^2}. \quad (1.8)$$

Comme il sera montré plus loin,  $U_p$  correspond à l'énergie cinétique moyenne que le champ laser oscillant peut communiquer à l'électron. Dans un système d'unités plus commode,  $U_p$  peut s'exprimer ainsi :

$$U_p [\text{eV}] = 0,9337 \times I_L [10^{13} \text{ W.cm}^{-2}] \times \lambda^2 [\mu\text{m}^2]. \quad (1.9)$$

On peut montrer que

$$T_{\text{tun}} = \frac{\gamma T_L}{4\pi} \quad (1.10)$$

et ainsi distinguer plusieurs régimes selon les valeurs de  $\gamma$ . Si  $\gamma < 1$  on parle de régime d'ionisation tunnel. Si  $\gamma > 1$  on parle de régime multi-photonique. Le régime de suppression de barrière correspond au cas  $\gamma \ll 1$ .

La seconde étape du modèle consiste à traiter de manière purement classique la dynamique de l'électron libéré dans le continuum. On suppose qu'il ne subit plus l'influence du cœur ionique. En jauge vitesse, l'équation de Newton appliquée à l'électron et projetée selon  $\mathbf{u}_x$  s'écrit

$$m_e \frac{\partial v}{\partial t} = -q_e F(t) = +q_e \frac{\partial A}{\partial t} \quad (1.11)$$

$$\implies \frac{\partial}{\partial t} (m_e v - q_e A) = 0, \quad (1.12)$$

avec  $A(t) = -\frac{F_0}{\omega} \sin(\omega t)$  la projection selon  $\mathbf{u}_x$  du potentiel vecteur. On appelle moment canonique la quantité  $p = m_e v(t) - q_e A(t)$  qui se conserve au cours du temps. L'instant d'ionisation est noté  $t_i$  et 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  $v(t_i) = 0$ . En intégrant l'équation 1.12 une première fois on obtient :

$$v(t) = -\frac{q_e F_0}{m_e \omega} [\sin(\omega t) - \sin(\omega t_i)], \quad (1.13)$$

puis une seconde fois :

$$x(t) = \frac{q_e F_0}{m_e \omega^2} [\cos(\omega t) - \cos(\omega t_i)] + \frac{q_e F_0}{m_e \omega} \sin(\omega t_i)(t - t_i). \quad (1.14)$$

La position de l'électron oscille donc au cours du temps, avec une amplitude de l'ordre du nanomètre. Selon la situation il pourra :

- être éjecté de l'atome;
- retourner en  $x = 0$  et diffuser sur le potentiel ionique avant d'être éjecté;
- retourner en  $x = 0$  et recombiner avec son ion parent en émettant un photon XUV.

Ces différentes situations constituent la troisième étape du modèle. Les deux premières sont illustrées par des flèches rouges sur la figure 1.1 (c) et correspondent au processus ATI. La dernière situation est illustrée par une flèche verte sur cette même figure et correspond au processus HHG.

## 1.2 ATI

### 1.2.1 Éjection directe

Considérons d'abord le cas où l'électron est éjecté de l'atome sans diffuser sur le potentiel ionique (ionisation directe). En exploitant la conservation du moment canonique  $p$ , on peut en déduire la vitesse finale de l'électron  $v(t \rightarrow +\infty)$  :

$$\underbrace{m_e v(t_i)}_0 - q_e A(t_i) = m_e v(t \rightarrow +\infty) - \underbrace{q_e A(t \rightarrow +\infty)}_0 \implies v(t \rightarrow +\infty) = -\frac{q_e}{m_e} A(t_i) \quad (1.15)$$

ainsi que son énergie cinétique finale

$$E_c(t \rightarrow +\infty) = \frac{1}{2} m_e v(t \rightarrow +\infty)^2 = \frac{q_e^2}{2m_e} A^2(t_i). \quad (1.16)$$

Sa valeur moyenne vaut

$$\langle E_c(t \rightarrow +\infty) \rangle = \frac{q_e^2 F_0^2}{2m_e \omega^2} \langle \cos^2(\omega t_i) \rangle = \frac{q_e^2 F_0^2}{4m_e \omega^2} = U_p \quad (1.17)$$

tandis que sa valeur maximale correspond au double ( $\cos^2(\omega t_i) = 1$ ), soit  $2U_p$ .

### 1.2.2 Diffusion sur le potentiel ionique

Il est également possible que l'électron soit diffusé par le potentiel de son ion parent (Paulus et al., 1994). Supposons que cette diffusion, qui se produit à l'instant de recollision  $t_s$  tel que  $x(t_s) = 0$ , est élastique (conservation de la norme du vecteur vitesse) et dévie la trajectoire de

l'électron d'un angle  $\theta$  dans le plan  $(x, y)$ . Pour un temps  $t > t_s$ , la vitesse de l'électron est alors donnée par :

$$\begin{cases} v_x(t) = -\frac{q_e F_0}{m_e \omega} \left( \sin(\omega t) - \sin(\omega t_s) + \cos(\theta) [\sin(\omega t_s) - \sin(\omega t_i)] \right) \\ v_y(t) = -\frac{q_e F_0}{m_e \omega} \sin(\theta) [\sin(\omega t_s) - \sin(\omega t_i)] \end{cases} \quad (1.18)$$

En étudiant la fonction  $E_c = \frac{1}{2} m_e (v_x^2 + v_y^2)$  à l'instant  $t \rightarrow +\infty$  en fonction de  $\theta$  et de  $t_i$  (ou de manière équivalente  $t_s < T_L$  relié à  $t_i$  par l'équation 1.14 à laquelle on applique la condition  $x(t_s) = 0$ ), on obtient la figure 1.2. On constate que l'énergie cinétique maximale vaut  $10 U_p$ . Elle est obtenue pour un angle de diffusion de  $180^\circ$  (on parle alors de rétro-diffusion) et des temps d'ionisation et de diffusion respectivement de  $0,04 T_L$  et  $0,73 T_L$ . Cette fonction n'est ici étudiée que dans le cas où l'électron diffuse une seule fois sur le potentiel ( $t_s < T_L$ ). Or, pour certaines valeurs de  $t_i$ , l'électron peut être diffusé plusieurs fois, mais l'énergie cinétique finale qu'il atteint n'est jamais supérieure à  $10 U_p$  et converge progressivement vers  $8 U_p$  (Becker et al., 2002).

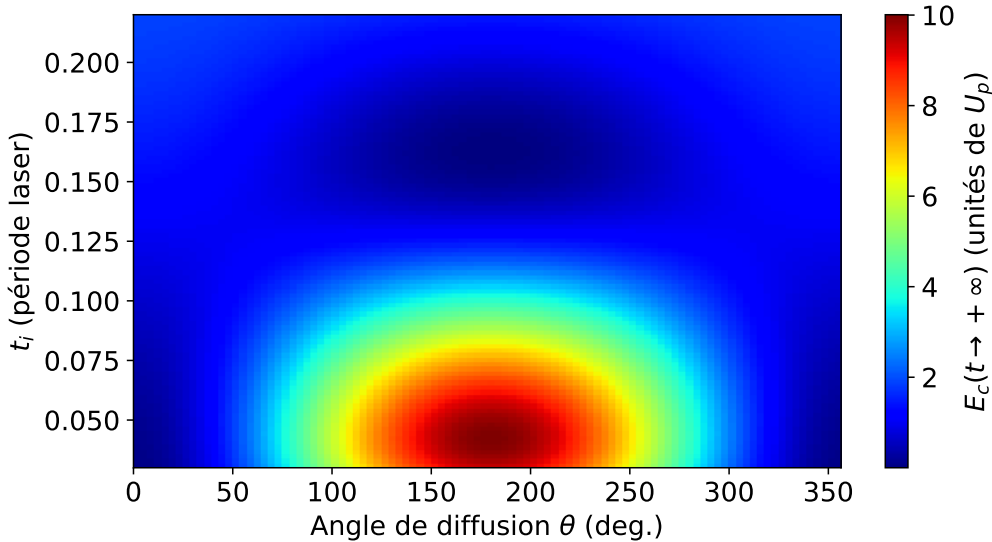


FIGURE 1.2 – Énergie cinétique finale de l'électron diffusé en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  et de l'instant d'ionisation tunnel  $t_i$ .

### 1.2.3 Structure spectrale de l'émission électronique

Ce processus en trois étapes se répète de façon cohérente à chaque extremum du champ électrique, soit deux fois par cycle optique. Cependant, d'un demi-cycle à l'autre, les électrons sont émis dans des sens opposés ce qui résulte en une périodicité effective égale au cycle optique. Dans le domaine spectral, cela correspond à une discrétisation du spectre des photoélectrons avec des pics espacés de l'énergie de photon laser  $\hbar\omega$ , avec  $\hbar$  la constante de Planck réduite.

Un spectre ATI typique est présenté sur la figure 1.3. Il peut se décomposer en trois parties :

- une décroissance exponentielle à faible énergie, jusqu'à environ  $2 U_p$ , correspondant à un régime multiphotonique non perturbatif;

- un plateau entre  $2U_p$  et  $10U_p$  environ où l'intensité des pics varie peu avec l'énergie ;
- une coupure vers  $10U_p$  où l'intensité des pics décroît de nouveau exponentiellement.

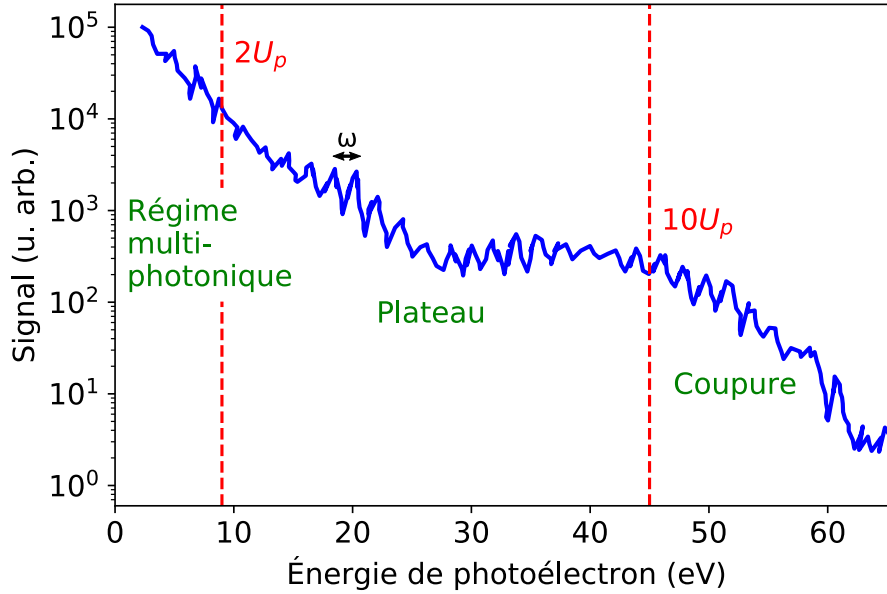


FIGURE 1.3 – Spectre ATI extrait de [Becker et al. \(2018\)](#) obtenu dans le xénon.  $I_L = 1,2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et  $\lambda = 630 \text{ nm}$ , ce qui correspond à  $U_p = 4,5 \text{ eV}$ .

Dans les expériences de spectroscopie ATI décrites au chapitre 2, seuls les pics de plus faible énergie seront détectés car le régime d'interaction sera multiphotonique perturbatif.

## 1.3 Génération d'harmoniques d'ordre élevé

### 1.3.1 Atome isolé

#### 1.3.1.1 Traitement semi-classique

Considérons à présent le cas où l'électron revenant en  $x = 0$  recombine avec son ion parent à l'instant  $t_r < T_L$ . D'après l'équation 1.13, son énergie cinétique vaut alors :

$$E_c(t_r) = \frac{q_e^2 F_0^2}{2m_e \omega^2} \left[ \sin(\omega t_r) - \sin(\omega t_i) \right]^2 \quad (1.19)$$

Cette fonction est tracée sur la figure 1.4 en fonction de  $t_i$  (en bleu) ou  $t_r$  (en rouge).

On remarque d'abord que l'énergie cinétique maximale de l'électron à la recombinaison vaut  $3,17 U_p$ . Elle est obtenue pour des temps d'ionisation et de recombinaison respectivement de  $0,04 T_L$  et  $0,75 T_L$ , ce qui correspond à la même trajectoire électronique que celle conduisant à  $10 U_p$  dans le cas de l'ATI.

Ainsi, l'énergie de photon maximale atteinte  $E_{\text{ph}}^{\text{max}}$ , ou énergie de coupure, vaut

$$E_{\text{ph}}^{\text{max}} = I_p + 3,17 U_p \quad (1.20)$$

Par exemple, dans le néon avec un laser de longueur d'onde  $800 \text{ nm}$  et d'intensité  $2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $E_{\text{ph}}^{\text{max}} \approx 60 \text{ eV}$ . Pour augmenter cette valeur, d'après l'équation 1.20 et la dépendance de  $U_p$  en  $I_L \lambda^2$ , trois solutions sont possibles :

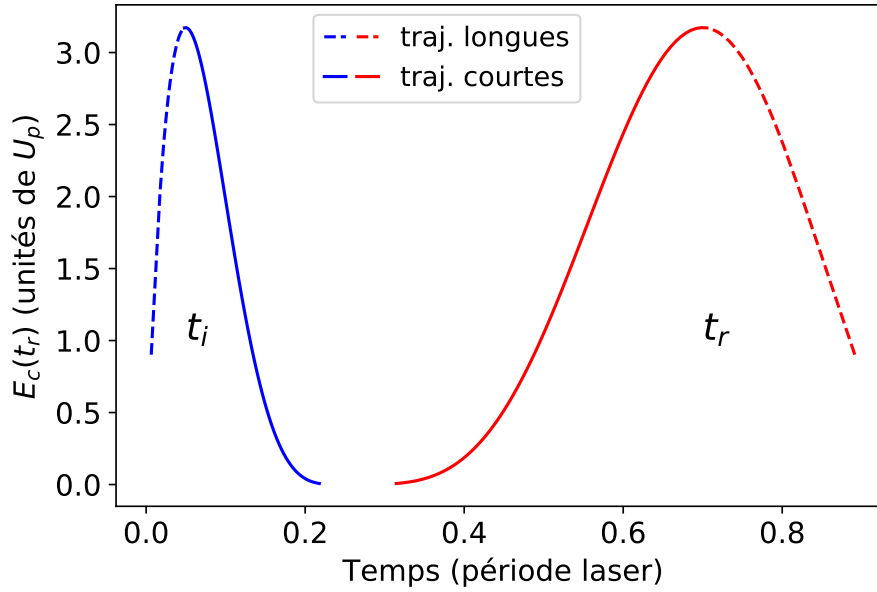


FIGURE 1.4 – Énergie cinétique de l'électron en  $t = t_r$  tracée en fonction de  $t_i$  (en bleu) ou  $t_r$  (en rouge). Les lignes pointillées et continues représentent respectivement les trajectoires longues et courtes.

- utiliser une espèce de potentiel d'ionisation plus élevé;
- augmenter l'intensité laser  $I_L$ ;
- augmenter la longueur d'onde  $\lambda$  du laser.

$E_{\text{ph}}^{\text{max}}$  dépend linéairement de  $I_L$  mais seulement sur une plage d'intensités limitée. En effet, pour  $I_L > I_{\text{BS}}$ , l'ionisation est trop importante pour générer efficacement des harmoniques. De plus, même pour des valeurs  $I_L < I_{\text{BS}}$ , la quantité d'ions formés, s'accumulant à chaque demi-cycle optique, peut devenir trop importante au bout de quelques cycles au point de saturer l'ionisation. On appelle alors intensité de saturation  $I_{\text{sat}}$  l'intensité maximale effective associée au milieu. Contrairement à  $I_{\text{BS}}$ ,  $I_{\text{sat}}$  dépend de la longueur de l'impulsion de génération : à paramètres égaux par ailleurs une impulsion courte, composée de peu de cycles optiques, donnera une accumulation d'ions plus faible qu'une impulsion plus longue. En revanche, comme  $I_{\text{BS}}$ ,  $I_{\text{sat}}$  est proportionnel à  $I_p^4$ . La stratégie consiste alors à augmenter  $I_L$  sans atteindre la valeur de saturation  $I_{\text{sat}}$  (on choisit pour cela un gaz de potentiel d'ionisation élevé) et utiliser une longueur d'onde plus élevée. Le record actuel est  $E_{\text{ph}}^{\text{max}} \sim 1,6 \text{ keV}$  (Popmintchev et al., 2012), obtenu en générant dans l'hélium à une longueur d'onde de  $3,9 \mu\text{m}$  avec une intensité de  $3,3 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ .

Ensuite, on constate sur la figure 1.4 que pour une énergie cinétique inférieure à  $3,17 U_p$  il existe deux couples  $(t_i, t_r)$  possibles. Deux familles de trajectoires sont alors distinguées, appelées « courtes » et « longues » en référence au temps d'excursion  $t_r - t_i$  de l'électron dans le continuum et schématisées respectivement par les courbes en traits continus et pointillés sur la figure 1.4. Pour les trajectoires courtes (resp. longues), l'énergie augmente (resp. diminue) avec  $t_r$ . Ceci induit une dérive de fréquence (*chirp* en anglais) de l'émission attoseconde (appelée *atto-chirp*) de signe opposé pour les deux familles de trajectoires. Plus généralement, les harmoniques issues de ces différentes trajectoires possèdent des propriétés distinctes, notamment de cohérence spatiale (divergence, etc.) et temporelle.

Comme pour l'ATI, le processus de recombinaison se produit de façon cohérente tous les demi-cycles optiques mais cette fois ce sont des photons qui sont émis, résultant en une périodicité effective égale au demi-cycle optique. Dans le domaine spectral, cela correspond à un peigne d'harmoniques espacées de  $2\omega$ . Si le milieu de génération est centro-symétrique (comme c'est le cas des gaz d'atomes ou de molécules non orientées), seules les harmoniques impaires sont émises. Les spectres de photons HHG présentent des similitudes avec les spectres d'électrons ATI et se décomposent également en trois parties : décroissance multiphotonique, plateau et coupure.

### 1.3.1.2 Traitement quantique

Bien qu'intuitif, le modèle semi-classique en trois étapes est insuffisant pour décrire quantitativement le processus HHG. Pour cette raison, un modèle purement quantique a été développé par [Lewenstein et al. \(1994\)](#) et porte le nom de SFA (pour *Strong Field Approximation* en anglais). Il permet de justifier les hypothèses du modèle semi-classique et de prendre en compte l'ionisation tunnel, la diffusion du paquet d'ondes électronique ainsi que les interférences entre trajectoires quantiques. Sont ici présentées ses principales étapes.

On se place d'abord dans le cadre de l'approximation d'un seul électron actif. L'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit, en jauge longueur :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{x}, t)\rangle = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{at}}(\mathbf{x}) + q_e \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{x} \right] |\Psi(\mathbf{x}, t)\rangle \quad (1.21)$$

avec  $V_{\text{at}}(\mathbf{x})$  le potentiel atomique et  $\mathbf{F}(t)$  le champ laser. Pour résoudre cette équation, on effectue plusieurs approximations :

- le seul état lié considéré est l'état fondamental (on néglige la contribution des états excités) ;
- l'électron une fois dans le continuum ne ressent plus l'influence du potentiel  $V_{\text{at}}(\mathbf{x})$  (approximation du champ fort, qui donne son nom au modèle). Ceci est valable si  $U_p > I_p$  (ou  $\gamma < 1$ ) ;
- on considère une intensité  $I_L \ll I_{\text{sat}}$  ce qui signifie un taux d'ionisation faible et permet de négliger la déplétion de l'état fondamental.

À l'instant  $t_r$  de recombinaison, le moment dipolaire (ou dipôle)  $\mathbf{x}(t_r) = -q_e \langle \Psi(t_r) | \mathbf{x} | \Psi(t_r) \rangle$  vaut :

$$\mathbf{x}(t_r) = -q_e \int_0^{t_r} dt_i \int d\mathbf{p} \underbrace{\mathbf{d}^*(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_r))}_{\text{recombinaison}} \underbrace{\exp\left[\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{p}, t_i, t_r)\right]}_{\text{propagation dans le continuum}} \underbrace{\mathbf{F}(t_i) \mathbf{d}(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_i))}_{\text{ionisation}} + \text{c.c.} \quad (1.22)$$

Cette équation peut être interprétée intuitivement. En la lisant de droite à gauche, on peut identifier trois facteurs correspondant à chaque étape du modèle semi-classique :

- ionisation à l'instant  $t_i$ , où sous l'effet du champ  $\mathbf{F}(t_i)$  une transition dipolaire d'élément de matrice  $\mathbf{d}(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_i))$  transfère une partie de la population de l'état fondamental à l'état du continuum caractérisé par l'impulsion  $\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_i)$  (on rappelle que  $\mathbf{p}$  est le moment canonique de l'électron et  $\mathbf{A}$  le potentiel vecteur) ;

- entre les instants  $t_i$  et  $t_r$ , la fonction d'onde se propage librement dans le continuum et acquiert une phase

$$\frac{1}{\hbar} S(\mathbf{p}, t_i, t_r) = -\frac{1}{\hbar} \int_{t_i}^{t_r} dt' \left[ \frac{(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t'))^2}{2m_e} + I_p \right], \quad (1.23)$$

où  $S(\mathbf{p}, t_i, t_r)$  est l'action quasi-classique décrivant le mouvement d'un électron dans le champ laser;

- à l'instant  $t_r$ , recombinaison avec la partie du paquet d'onde dans l'état fondamental avec une amplitude  $\mathbf{d}^*(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_r))$ .

Les amplitudes harmoniques  $\mathbf{x}_q$  sont obtenues par transformation de Fourier du dipôle  $\mathbf{x}(t_r)$  et s'écrivent :

$$\mathbf{x}_q = \frac{1}{T_L} \int_0^{T_L} dt_r \mathbf{x}(t_r) \exp[iq\omega t_r] = \int_0^{T_L} dt_r \int_0^{t_r} dt_i \int d\mathbf{p} \mathbf{b}(\mathbf{p}, t_i, t_r) \exp[i\Phi_q(\mathbf{p}, t_i, t_r)] \quad (1.24)$$

avec  $\mathbf{b}$  l'amplitude de chaque contribution et

$$\Phi_q(\mathbf{p}, t_i, t_r) = q\omega t_r - \frac{1}{\hbar} \int_{t_i}^{t_r} dt' \left[ \frac{(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t'))^2}{2m_e} + I_p \right]. \quad (1.25)$$

[Salières et al. \(2001\)](#) ont montré que cette expression pouvait être vue sous la forme d'une intégrale des chemins de Feynman. Selon cette approche, l'amplitude de probabilité du processus HHG est représentée comme la superposition cohérente de tous les chemins spatio-temporels (ou orbites quantiques) possibles reliant les états initial et final du système. Le poids de chaque chemin est une quantité complexe dont la phase est donnée par l'intégrale d'action classique suivant le chemin.

L'intégrale de l'équation 1.24 fait intervenir *a priori* une infinité de trajectoires, ce qui la rend difficile à calculer. Pour simplifier son évaluation, il est possible de ne prendre en compte que les chemins contribuant significativement à l'émission. Pour un chemin donné, la phase  $\Phi_q$  varie typiquement beaucoup plus rapidement que  $\mathbf{b}$ , ayant pour conséquence de réduire fortement sa contribution à  $\mathbf{x}_q$ . Les chemins d'intérêt sont donc ceux pour lesquels la phase  $\Phi_q$  varie peu en fonction des variables  $\mathbf{p}$ ,  $t_i$  et  $t_r$  (principe de phase stationnaire). Cela se traduit par :

$$\nabla_{\mathbf{p}} \Phi_q(\mathbf{p}, t_i, t_r) = -\frac{1}{m_e \hbar} \left[ \mathbf{p}(t_r - t_i) + q_e \int_{t_i}^{t_r} dt' \mathbf{A}(t') \right] = \mathbf{0} \quad (1.26)$$

$$\frac{\partial \Phi_q(\mathbf{p}, t_i, t_r)}{\partial t_i} = \frac{1}{\hbar} \left[ \frac{(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_i))^2}{2m_e} + I_p \right] = 0 \quad (1.27)$$

$$\frac{\partial \Phi_q(\mathbf{p}, t_i, t_r)}{\partial t_r} = q\omega - \frac{1}{\hbar} \left[ \frac{(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_r))^2}{2m_e} + I_p \right] = 0. \quad (1.28)$$

Ces équations portent le nom d'équations de point selle (en anglais *saddle point*). L'équation 1.26 indique qu'à l'instant  $t_r$  le paquet d'ondes électronique revient à sa position initiale. L'équation 1.27 traduit la conservation de l'énergie à l'instant d'ionisation  $t_i$ . Pour qu'elle admette des



solutions, l'électron doit posséder une énergie cinétique négative à l'instant  $t_i$ , ce qui n'est possible que si  $t_i$  est un nombre complexe (sa partie imaginaire correspondant au temps d'ionisation tunnel). L'équation 1.28 traduit la conservation de l'énergie à l'instant  $t_r$  de recombinaison.

La résolution de ce système d'équations fait apparaître deux familles de trajectoires complexes, dont les parties réelles sont très proches des trajectoires courtes et longues du modèle semi-classique. L'intégrale de l'équation 1.24 peut donc être réduite à deux orbites quantiques et sa projection  $x_q$  selon  $\mathbf{u}_x$  écrite

$$x_q \approx |x_q^1| \exp[i\Phi_q^1] + |x_q^2| \exp[i\Phi_q^2]. \quad (1.29)$$

Chacune de ces orbites possède une phase  $\Phi_q^i$  qui dépend de  $I_L$ . On peut s'en convaincre en écrivant

$$\Phi_q^i \approx \frac{S_q^i}{\hbar} \approx -\frac{U_p(t_r - t_i)}{\hbar} = -\alpha_q^i I_L. \quad (1.30)$$

La phase  $\Phi_q^i$  varie donc quasi-linéairement avec  $I_L$ , avec une pente plus élevée en valeur absolue pour les trajectoires longues (car le temps d'excursion  $t_r - t_i$  est plus élevé). Par ailleurs, lorsque  $q$  augmente, les trajectoires courtes et longues voient leur temps d'excursion se rapprocher pour finalement se rejoindre à la coupure. Il en est ainsi de même pour  $\alpha_q^i$  (Varjú et al., 2005). Les propriétés de  $\Phi_q^i$  sont très importantes vis à vis des propriétés de cohérence spatio-temporelle du rayonnement ainsi que de l'émission macroscopique, comme nous allons le voir.

## 1.3.2 Aspects macroscopiques

Nous n'avons décrit jusqu'à présent que l'émission harmonique d'un unique atome soumis au champ laser. Or, à l'instar d'autres phénomènes optiques non linéaires, des aspects macroscopiques doivent être considérés afin de maximiser l'efficacité du phénomène de génération d'harmoniques. On considère ici un milieu de génération gazeux.

### 1.3.2.1 Accord de phase

Pour chaque harmonique d'ordre  $q$ , on souhaite que les champs rayonnés par chacun des atomes du milieu de génération puissent s'ajouter constructivement au cours de la propagation du laser fondamental. Cela revient à minimiser le désaccord de phase qui s'écrit (parfois avec un signe opposé) :

$$\Delta \mathbf{k} = q \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_q, \quad (1.31)$$

avec  $\mathbf{k}_0$  le vecteur d'onde du laser fondamental et  $\mathbf{k}_q$  le vecteur d'onde de l'harmonique  $q$ . Il peut se réécrire comme la somme de quatre contributions (Balcou et al., 1997 ; Heyl et al., 2016) :

$$\Delta \mathbf{k} = \Delta \mathbf{k}_g + \Delta \mathbf{k}_d + \Delta \mathbf{k}_n + \Delta \mathbf{k}_p. \quad (1.32)$$

Le premier terme

$$\Delta \mathbf{k}_g = -\frac{q}{z_R} \mathbf{u}_z, \quad (1.33)$$

avec  $z_R$  la longueur de Rayleigh, vient de la géométrie focalisée et représente la différence de phases de Gouy entre laser et harmonique. Il dépend de l'ouverture numérique du faisceau laser (diamètre et longueur focale) focalisé dans le milieu de génération et sa norme est négative. Le

second terme,  $\Delta\mathbf{k}_d$ , vient de la phase  $\Phi_q^i$  du moment dipolaire définie précédemment et s'écrit :

$$\Delta\mathbf{k}_d \approx -\alpha_q^i \frac{\partial I_L}{\partial z} \mathbf{u}_z, \quad \alpha_q^i > 0 \quad (1.34)$$

Comme nous l'avons vu, ce terme dépend du type de trajectoire  $i$ , de l'ordre harmonique  $q$  ainsi que de l'intensité laser  $I_L$  qui elle-même varie dans l'espace (longitudinalement et transversalement). En particulier, après (resp. avant) le point focal la quantité  $\partial I_L / \partial z$  est négative (resp. positive) donc  $\Delta\mathbf{k}_d$  est de norme positive (resp. négative).

Les deux derniers termes traduisent la dispersion du milieu de génération constitué principalement d'atomes neutres (troisième terme) mais aussi d'une fraction de l'ordre de quelques pourcents d'électrons et ions libres (quatrième terme) formant un plasma. Ils s'écrivent de manière analogue :

$$\begin{cases} \Delta\mathbf{k}_n = \frac{q\omega}{c} (n_0 - n_q) \mathbf{u}_z \\ \Delta\mathbf{k}_p = \frac{q\omega}{c} (n_0^p - n_q^p) \mathbf{u}_z \end{cases} \quad (1.35)$$

avec  $n_0$  et  $n_q$  les indices de réfraction du gaz aux pulsations  $\omega$  et  $q\omega$  et  $n_0^p$  et  $n_q^p$  les indices de réfraction du plasma aux mêmes pulsations.  $\Delta\mathbf{k}_n$  est de norme positive et  $\Delta\mathbf{k}_p$  de norme négative. Leurs valeurs dépendent de la densité du milieu de génération et du taux d'ionisation, donc de l'intensité laser  $I_L$ .

Pour optimiser l'accord de phase, il est possible de faire varier plusieurs paramètres relatifs au milieu non linéaire et au laser générateur pour équilibrer au mieux les contributions des différents termes :

- la pression de gaz, influant sur la densité donc sur  $\Delta\mathbf{k}_n$  et  $\Delta\mathbf{k}_p$  (Constant et al., 1999);
- l'intensité laser  $I_L$ , influant sur  $\Delta\mathbf{k}_d$ ,  $\Delta\mathbf{k}_n$  et  $\Delta\mathbf{k}_p$ ;
- l'ouverture numérique, influant sur  $\Delta\mathbf{k}_g$  et  $\Delta\mathbf{k}_d$ ;
- la position relative entre gaz et foyer laser, influant sur  $\Delta\mathbf{k}_d$  et favorisant une famille de trajectoires (Salières et al., 1995).

Finalement, le désaccord de phase détermine une longueur de cohérence  $L_{\text{coh}} = \pi / \|\Delta\mathbf{k}\|$  sur laquelle le champ harmonique peut se construire efficacement.

### 1.3.2.2 Efficacité de conversion

La longueur  $L_{\text{coh}}$  doit être comparée aux autres longueurs caractéristiques de l'interaction pour déterminer l'efficacité de conversion (Constant et al., 1999). Ces autres longueurs sont :

- la longueur du milieu  $L_m$ ;
- la longueur d'absorption du milieu  $L_{\text{abs}} = 1 / \sigma_q \rho$  avec  $\sigma_q$  la section efficace d'absorption à l'énergie  $q\hbar\omega$  et  $\rho$  la densité de gaz.

La plus petite de ces longueurs sera le facteur limitant. Idéalement, on souhaite être limité par l'absorption ( $L_{\text{abs}}$  faible) car la réabsorption conduit à une saturation de l'émission harmonique à une valeur indépendante de la pression, comme le montrent Constant et al. (1999). Ces derniers

indiquent alors des conditions d'optimisation

$$L_m > 3L_{\text{abs}} \quad (1.36)$$

$$L_{\text{coh}} > 5L_{\text{abs}} \quad (1.37)$$

permettant d'atteindre au moins la moitié de la valeur de saturation maximale.

## 1.4 Interaction d'un atome avec un champ XUV faible, délais de photoionisation

Supposons à présent que l'on dispose d'une impulsion XUV obtenue par le phénomène de génération d'harmoniques d'ordre élevé décrit plus haut. Son intensité est typiquement cinq à six ordres de grandeur plus faible que celle de l'intensité IR de génération (Constant et al., 1999). En conséquence, si on focalise cette impulsion sur un gaz atomique/moléculaire, seules des transitions électroniques à un photon seront possibles.

La majorité des harmoniques de l'impulsion XUV possède une énergie de photon supérieure au potentiel d'ionisation  $I_p$  des atomes/molécules en phase gazeuse. En conséquence, d'après l'équation 1, chaque harmonique d'ordre  $n > n_0$  éjectera des électrons d'énergie

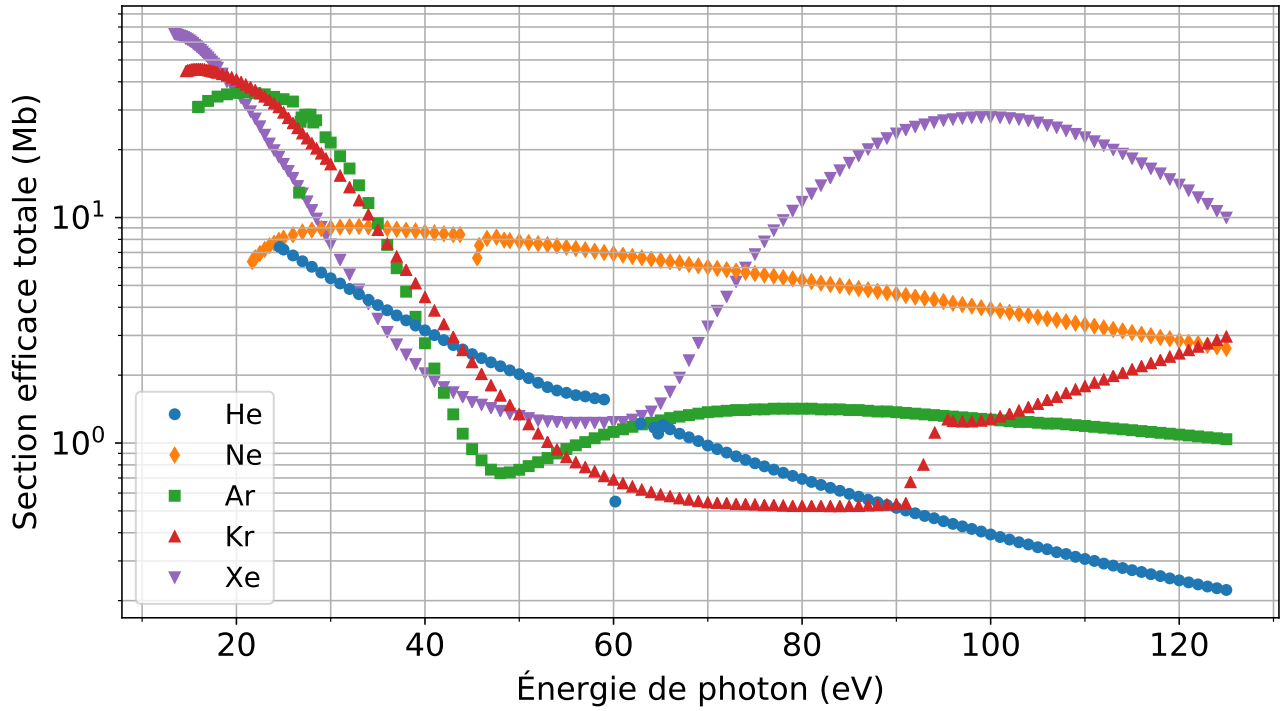
$$E_n = n\hbar\omega - I_p \quad (1.38)$$

avec  $\omega$  la pulsation du laser IR et  $n_0$  l'ordre harmonique (impair) le plus faible pour lequel on a  $n\hbar\omega > I_p$ . Pour des harmoniques générées avec un laser à 800 nm,  $n_0$  vaut 9 dans le cas du xénon, 11 pour l'argon et 17 pour l'hélium qui est l'espèce neutre de potentiel d'ionisation le plus élevé.

La probabilité qu'un atome ou une molécule absorbe un photon XUV dépend de l'énergie de ce photon. Cet aspect est quantifié par la section efficace d'absorption  $\sigma$  ou parfois la force d'oscillateur  $f$  (voir par exemple Fano et Cooper, 1968). Les courbes de section efficace de photoionisation des gaz rares sont tracées sur la figure 1.5.

Comme on peut le constater sur cette figure, la section efficace dépend non seulement de l'énergie du photon incident mais aussi de l'atome ionisé. Elle constitue de fait une signature de la structure électronique du système photoionisé, qu'il soit atomique ou moléculaire. Commentons quelques structures visibles sur cette figure :

- la plus manifeste est la « résonance géante » du xénon (triangles violets) liée à l'ionisation d'électrons de la couche  $4d$  et qui prend la forme d'une large bosse à partir de 65 eV (Ederer, 1964) ;
- dans le cas du krypton (triangles rouges), on observe une marche vers 90 eV qui correspond au seuil d'absorption de la couche  $3d$  ;
- ce qui s'apparente à des points aberrants dans l'argon (carrés verts) vers 25 eV, le néon (losanges orange) vers 45 eV ainsi que l'hélium (ronds bleus) vers 60 eV sont en fait à des résonances d'autoionisation, respectivement  $3s^{-1}4p$ ,  $2s^{-1}3p$  et  $2s^{-1}2p$ , dont la largeur spectrale est trop fine pour être clairement résolues sur ces spectres ;
- enfin, on distingue clairement le minimum de Cooper  $3p$  de l'argon entre 40 et 60 eV, qui sera discuté plus en détail au chapitre 4.


 FIGURE 1.5 – Sections efficaces de photoionisation des gaz rares, adaptées de [Samson et Stolte \(2002\)](#).

Au cours du processus de photoionisation, l'électron qui est éjecté diffuse sur le potentiel ionique effectif créé par le noyau et écranté par les autres électrons. La photoionisation peut alors être vue comme un cas particulier de diffusion d'une particule sur un potentiel et rejoint le cadre plus général de l'étude des collisions. On dit alors que l'électron subit un processus de « demi-collision » ou « demi-diffusion » car il n'explore que la moitié du potentiel de l'ion parent.

Pour décrire un processus de diffusion, une des grandeurs d'intérêt est le déphasage induit par l'interaction de la particule avec le centre diffusant. Plus précisément, si l'on considère un potentiel central et que l'on décrit la particule par un paquet d'ondes  $\psi(\mathbf{r})$  formé en superposant des ondes partielles  $\phi_{k,l,m}(\mathbf{r})$  :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} \int_{k>0} dk a(k) \phi_{k,l,m}(\mathbf{r}) \quad (1.39)$$

avec  $k$  la norme du vecteur d'onde,  $l$  le moment orbital et  $m$  sa projection sur un axe de quantification, chacune de ces ondes partielles va être déphasée d'une quantité  $2\eta_{k,l}$  (parfois notée  $2\delta_{k,l}$ ) par rapport à une onde sphérique libre de mêmes paramètres  $k$  et  $l$ . La dépendance en  $k$  traduit la dépendance en énergie de la phase de diffusion  $\eta_{k,l}$  et le facteur 2 est une simple convention. Comme l'indiquent [Cohen-Tannoudji et al. \(1973\)](#), la seule connaissance de  $\eta_{k,l}$  permet *a priori* de déterminer la section efficace de diffusion et constitue donc un outil théorique précieux pour modéliser les courbes de section efficace expérimentales. Une telle approche est par exemple effectuée par [Fermi et al. \(1954\)](#).

Si on suppose que le paquet d'ondes ne possède qu'une seule valeur de  $l$  (ou qu'une valeur de  $l$  est dominante) et qu'il s'étend sur une gamme d'énergie pour laquelle la section efficace de diffusion est régulière, la dérivée spectrale de la fonction  $\eta_k(E)$  peut alors être interprétée

comme un retard de groupe du paquet d'ondes induit par le potentiel. D'un point de vue semi-classique, la particule est accélérée ou retardée suite à son interaction avec le potentiel. Cette interprétation a été formulée pour la première fois par Eisenbud (1948), Wigner (1955) et Smith (1960) et l'on appelle délai<sup>1</sup> de diffusion, délai de Wigner ou encore délai de Eisenbud-Wigner-Smith la quantité

$$\tau_W = 2\hbar \frac{d\eta_{k,l}}{dE} \quad (1.40)$$

Dans le cas de la photoionisation, l'électron ne diffuse que sur la moitié du potentiel. Il est donc nécessaire de diviser  $\tau_W$  par 2 pour obtenir le délai de demi-diffusion correspondant, alors appelé délai de photoionisation. Ce facteur est parfois omis et l'on parle alors indifféremment de délais de Wigner ou de photoionisation.

Pour estimer l'ordre de grandeur de  $\tau_W$ , supposons qu'il est égal à la durée  $\tau_i$  de l'interaction de l'électron avec le potentiel, estimée par :

$$\tau_i \approx \frac{a_0}{v_e} = a_0 \sqrt{\frac{m_e}{2E}}, \quad (1.41)$$

avec  $v_e$  la vitesse de l'électron et  $E$  son énergie cinétique. Si l'on prend  $E = 10$  eV, on obtient la valeur  $\tau_i = 28$  as. Ceci illustre le fait que les délais de photoionisation soient longtemps restés théoriques, jusqu'à l'avènement de la spectroscopie attoseconde qui permet à présent de les déterminer expérimentalement (voir chapitre 3).

Si au contraire le paquet d'ondes décrivant le photoélectron se décompose sur plusieurs valeurs de  $l$ , ou que la section efficace d'ionisation varie rapidement avec l'énergie, comme c'est le cas au voisinage de résonances, la phase de diffusion  $\eta_{k,l}$  ne peut plus être perçue simplement comme un unique retard de groupe. Elle devient alors une signature des dynamiques électroniques induites par le processus de photoionisation. Plus de détails sont donnés à la section 4.2 du chapitre 4.

## 1.5 Mise en œuvre expérimentale sur ATTOLab

Après avoir décrit les concepts fondamentaux de la HHG en section 1.3, nous décrivons à présent comment cette source de rayonnement est mise en œuvre expérimentalement dans le laboratoire ATTOLab pour les applications qui seront présentées plus loin.

ATTOLab est un consortium de neuf laboratoires situés sur le plateau de Saclay, dédié à des études interdisciplinaires de dynamiques nucléaires et électroniques aux échelles femtoseconde et attoseconde en phase gazeuse, condensée ou plasma. La plateforme expérimentale située à l'Orme des Merisiers, inaugurée officiellement en février 2017, a pour spécialité l'étude des phases gazeuse et solide. Elle est constituée de deux lignes de lumières, chacune utilisant un laser IR femtoseconde, l'un à un taux de répétition de 1 kHz appelé FAB1 (*Femtosecond-Attosecond Beamline 1 kHz*), l'autre à 10 kHz appelé FAB10. Les lasers FAB1 et FAB10 partagent le même *front-end* et sont placés dans une salle à part. En aval du laser, les lignes attosecondes sont situées dans des salles expérimentales séparées appelées SE1 (Salle Expérimentale 1 kHz) et SE10

1. Le terme « délai » est en fait une erreur de traduction de l'anglais *delay* qui signifie retard.

(Salle Expérimentale 10 kHz). Elle contient des sources secondaires XUV basées sur le phénomène HHG et des stations d'accueil composées de spectromètres de photons et d'électrons/ions. Toutes les expériences présentées ici ont été réalisées sur la ligne SE1 utilisant le laser FAB1.

### 1.5.1 Double système laser FAB1-10

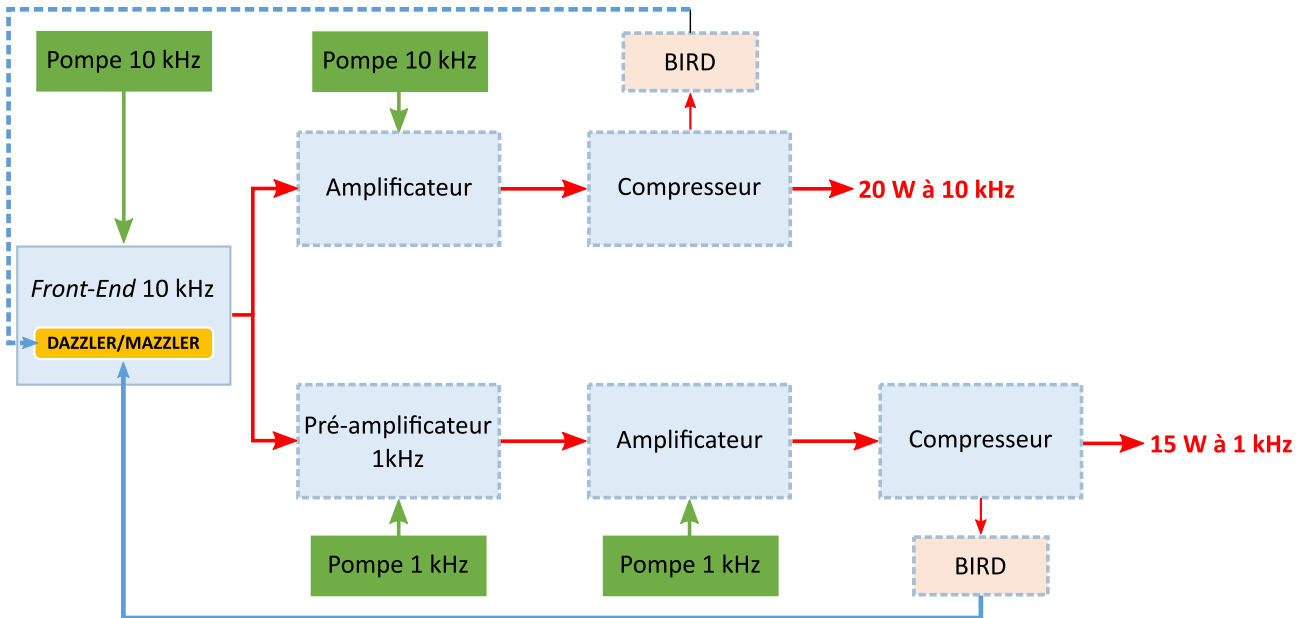


FIGURE 1.6 – Schéma du système laser FAB1-10 adapté de (Golinelli et al., 2019).

Le double système laser FAB1-10, schématisé sur la figure 1.6, est basé sur la technique CPA (*Chirped Pulse Amplification*, voir Strickland et Mourou, 1985). Il a été développé par la société *Amplitude Technologies* en collaboration avec le CEA Saclay au sein du laboratoire commun *Impulse* et est décrit en détail par Golinelli et al. (2017 2019). Rappelons ici ses caractéristiques essentielles.

Le *front-end* est obtenu comme suit. Un oscillateur (*Femtolasers Rainbow CEP4*) produit des impulsions stabilisées en CEP<sup>2</sup> à un taux de répétition de 75 MHz qui sont envoyées dans un étireur à réseau allongeant la durée des impulsions à plusieurs centaines de picosecondes. En sortie d'étireur est placé un filtre dispersif acousto-optique programmable (AOPDF) *Dazzler* permettant d'une part de pré-compenser la dispersion induite dans le reste de la ligne jusqu'au compresseur, d'autre part de rétroagir sur les dérives lentes de CEP. Les impulsions sont alors envoyées dans un amplificateur à six passages (*Booster*) au milieu duquel est installée une cellule de *Pockells* (sorte de lame d'onde contrôlée électriquement) qui permet de réduire le taux de répétition à 10 kHz. Enfin, les impulsions sont à nouveau amplifiées dans une cavité régénérative constituée de deux cristaux de saphir dopés au titane (Ti:Sa) de longueur 20 mm. Pour limiter la réduction de bande spectrale due à l'amplification (en anglais *gain narrowing*), un second filtre acousto-optique (AOPGCF) appelé *Mazzler* est installé dans la cavité et met en forme spectralement les pertes pour obtenir une amplification sur une large bande.

2. Phase entre l'enveloppe de l'impulsion et sa porteuse (en anglais *Carrier-Envelope Phase*).

Comme le montre la figure 1.6, les impulsions qui en résultent sont ensuite séparées en deux et suivent une ou deux étapes d'amplification. Les cristaux de Ti:Sa sont alors refroidis de manière cryogénique. Enfin, les impulsions sont recomprimées par des compresseurs à réseaux d'une transmission d'environ 70 % (le diamètre des faisceaux est préalablement agrandi pour ne pas endommager les réseaux) pour donner deux sorties simultanées qui constituent :

- une ligne à 1 kHz délivrant des impulsions d'énergie 15 mJ (FAB1) ;
- une ligne à 10 kHz délivrant des impulsions d'énergie 2 mJ (FAB10).

Dans les deux cas, la longueur d'onde est centrée à 800 nm et la durée d'impulsion est de l'ordre de 25 fs, avec la possibilité de descendre à environ 18 fs, proche de la limite de Fourier (Golinelli et al., 2019). Un spectre mesuré sur le laser FAB1 est présenté sur la figure 1.7. La polarisation du faisceau est verticale en sortie de compresseur.

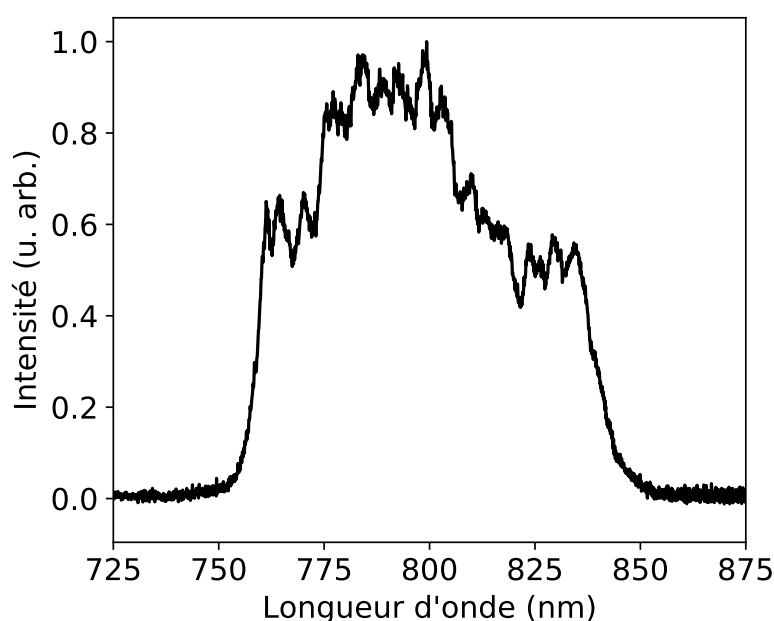


FIGURE 1.7 – Spectre du laser FAB1 avant l'enceinte de génération (voir section suivante).

La CEP est mesurée après compresseur par un interféromètre  $f-2f$  noté BIRD (*Beat Interferometer for Rapid Detection*) sur la figure 1.6 qui rétroagit sur le Dazzler et permet une stabilité tir à tir d'environ 350 mrad sur la ligne FAB1.

### 1.5.2 Ligne de lumière XUV attoseconde SE1

La ligne de lumière SE1 est principalement consacrée à la spectroscopie attoseconde via la technique RABBIT décrite au chapitre 3. Cependant, lors de l'une des expériences effectuées au cours de cette thèse, elle a été utilisée en spectroscopie pompe-sonde femtoseconde (voir chapitre 2), nécessitant quelques modifications mais sans changer sa géométrie globale. Elle peut donc d'ores et déjà être présentée, un grand nombre d'aspects techniques restant communs à toutes les expériences.



Dans cette section, la ligne est présentée dans sa configuration dédiée à la spectroscopie RABBIT, telle qu'utilisée dans les expériences décrites au chapitre 4. Cette configuration, la plus ancienne et la plus compacte, constitue le cœur de la ligne actuelle. Les ajouts postérieurs seront décrits spécifiquement dans les chapitres 2 et 6.

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 1.8 et s'organise autour d'un interféromètre de Mach-Zehnder. Une version plus ancienne est décrite par Weber et al. (2015). En amont est installé un atténuateur consistant en une lame demi-onde suivie de deux polariseurs traités en réflexion. Ceci permet d'ajuster l'énergie par impulsion entre 1 et 10 mJ environ. La polarisation reste verticale en sortie d'atténuateur. Le fait que l'extinction ne soit pas totale lors de l'atténuation maximale (lame d'onde croisée avec les polariseurs) semble indiquer qu'une partie du faisceau n'est pas polarisée verticalement en sortie de compresseur.

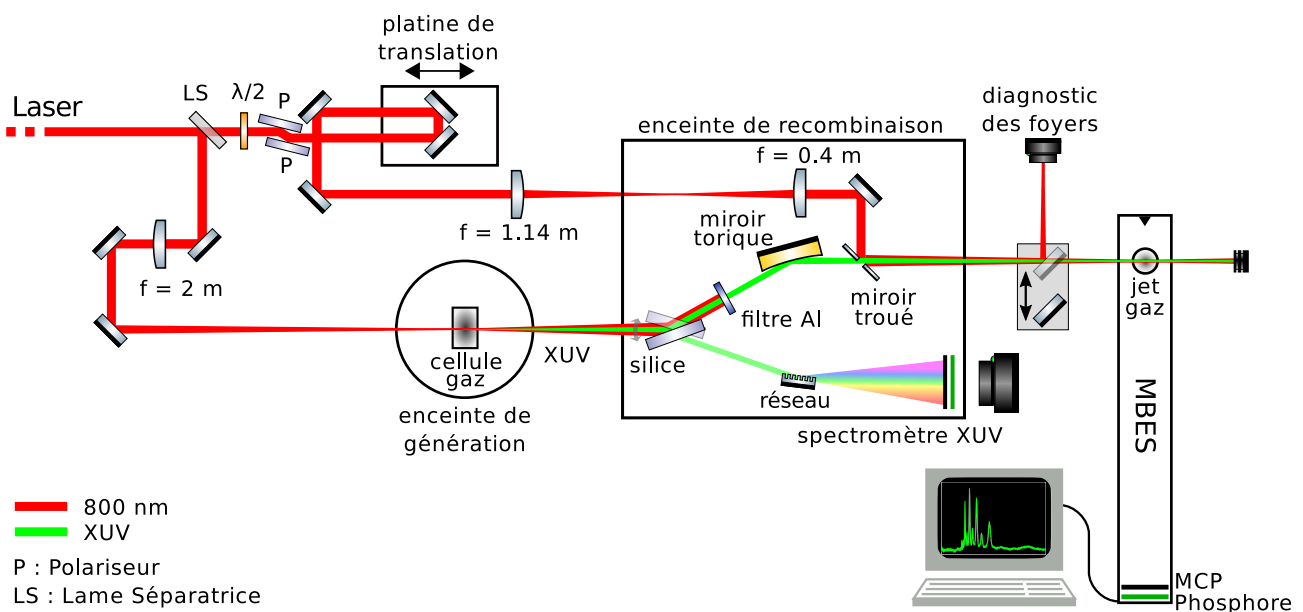


FIGURE 1.8 – Schéma du dispositif expérimental.

Dans le premier bras de l'interféromètre (bras de génération), la majorité de l'énergie du faisceau initial (typiquement 75 à 90 %) est focalisée sur une cellule de longueur 10 mm (selon l'axe du faisceau) contenant un gaz rare au moyen d'une lentille plano-convexe de focale  $f = 2$  m. Ceci permet de générer un train d'impulsions attosecondes par génération d'harmoniques d'ordre élevé, appelé par la suite impulsion XUV. Pour optimiser les conditions de génération, le faisceau peut être diaphragmé en amont, la pression du gaz ajustée et la position de la lentille (donc de son foyer dans la cellule) déplacée selon la direction de propagation du faisceau. La cellule est elle-même montée sur un manipulateur à trois axes pour pouvoir être également déplacée.

À l'aide d'un bloc de silice traité anti-reflet utilisé en incidence rasante, l'impulsion XUV est débarrassée d'une grande partie de l'impulsion IR fondamentale qui se co-propage avec elle. Ce bloc de silice est installé sur une platine de rotation permettant d'envoyer le faisceau selon deux configurations :

- dans un spectromètre XUV pour être caractérisé spatio-spectralement;



— dans le spectromètre d'électrons/ions pour effectuer les expériences.

Le spectromètre XUV consiste en un réseau de diffraction concave séparant spatialement les harmoniques et les focalisant sur un détecteur constitué de galettes à micro-canaux (MCPs) en configuration chevron et d'un écran de phosphore imagé par une caméra CCD. Ce type de détecteur est décrit plus en détail au chapitre 5. Les images enregistrées, dont un exemple est montré figure 1.9, contiennent alors le spectre des harmoniques sur une plage de 15 à 100 eV dans la direction horizontale et leur profil spatial dans la direction verticale. Ceci permet d'optimiser le signal harmonique en temps réel avant d'être utilisé pour les expériences.

Dans la seconde configuration de la platine de rotation, le faisceau XUV est envoyé sur un miroir torique de focale  $f = 0,5$  m, d'angle d'incidence  $78,5^\circ$  et traité en or, après avoir traversé un filtre métallique en aluminium de 200 nm d'épaisseur éliminant complètement l'infrarouge résiduel. L'impulsion est alors refocalisée sur un jet de gaz dans la région d'interaction d'un spectromètre électronique à bouteille magnétique (MBES). Le miroir torique est utilisé dans une configuration proche de  $2f-2f$ , permettant de ré-imager la source XUV sans grandissement dans le MBES.

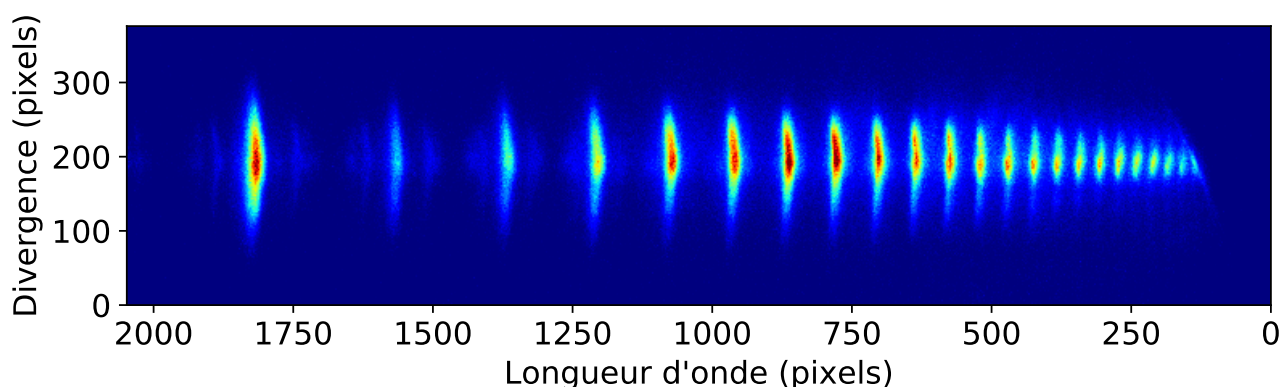


FIGURE 1.9 – Spectre harmonique généré dans le néon résolu spectralement et spatialement.

Dans le second bras de l'interféromètre (bras d'habillage), 10 à 25 % du faisceau IR initial traversent d'abord un second atténuateur (similaire au premier et visible sur la figure 1.8) puis sont envoyés dans une ligne à retard formée par deux miroirs à  $45^\circ$  placés sur une platine de translation piézoélectrique (PiezoJena modèle *NV 40/1 CLE*) d'une course d'environ  $73 \mu\text{m}$ . Cette platine peut effectuer des déplacements de l'ordre du nanomètre ce qui permet d'ajuster le retard IR-XUV avec une précision interférométrique : un déplacement de 1 nm correspond à un retard relatif de 6,6 as. Cette platine est elle-même installée sur une seconde platine (du fabricant Microcontrol) plus grossière mais avec une course plus longue (100 mm) ce qui accorde une plus grande flexibilité pour synchroniser les deux impulsions (voir l'annexe B). Le faisceau d'habillage est ensuite focalisé à l'aide de deux lentilles de longueurs focales  $f_1 = 1,14$  m et  $f_2 = 0,4$  m puis recombinaison avec le faisceau XUV par réflexion sur un miroir percé en son centre (diamètre du trou de 2 mm) pour être superposé spatialement et temporellement au niveau de la zone d'interaction du MBES. Ce miroir est installé sur une monture permettant deux rotations motorisées, elle-même posée sur une platine de translation à trois axes motorisés également car

l'ensemble est placé sous vide. Les translations permettent d'insérer ou retirer le miroir ainsi que de centrer son trou sur le faisceau XUV. Les rotations permettent de superposer spatialement le faisceau d'habillage sur le faisceau XUV.

Après recombinaison des deux faisceaux, il est possible d'imager leur foyer dans le MBES en insérant un miroir à 45° juste avant celui-ci. Les faisceaux traversent alors un hublot et sont imagés par une caméra à l'air libre. Dans cette configuration, il n'est pas possible de diagnostiquer le faisceau XUV, car absorbé par le hublot puis par l'air. À la place, c'est donc le faisceau IR de génération qui est imagé, les filtres métalliques étant préalablement retirés. Ce dispositif permet :

- d'aligner le miroir torique et minimiser les aberrations qu'il induit sur le faisceau réfléchi (qu'il soit IR ou XUV) ;
- de superposer spatialement et temporellement les deux faisceaux IR.

Les quantités de gaz introduites dans l'enceinte de génération et dans le MBES sont réglées finement au moyen de vannes microfuites et contrôlées par lecture de la pression résiduelle dans ces enceintes.

## Filtres métalliques

Il est possible de sélectionner différentes plages spectrales XUV en changeant la nature du filtre métallique utilisé. L'aluminium est le plus courant car sa bande passante de  $\sim 20\text{--}72$  eV laisse passer les harmoniques H13–H45 tout en coupant l'IR fondamental. Sa coupure franche vers 73 eV vient de l'apparition des seuils L3 et L2 situés respectivement à 72,7 et 73,1 eV (CXRO) et peut être utile notamment pour calibrer le MBES, car on sait précisément quelle est la dernière harmonique visible.

Si l'on souhaite utiliser des harmoniques plus élevées que H45 ou plus faibles que H13, il est nécessaire de changer de filtre. Au-delà de H45, le zirconium est une bonne solution : sa transmission augmente progressivement entre 60 à 100 eV environ pour se stabiliser à  $\sim 0,5$  avant de diminuer vers 180 eV avec l'apparition de ses seuils M5 et M4. En deçà de H13, on peut mentionner l'indium dont la transmission entre 12 et 16 eV permet de sélectionner principalement l'harmonique H9.

L'aluminium et le zirconium ne se trouvent en général pas à l'état métallique pur mais possèdent une fine couche d'oxyde à leur surface, leur conférant en pratique une protection contre l'oxydation (passivation). Sur l'aluminium est alors présente une couche d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et sur le zirconium une couche de zircone  $\text{ZrO}_2$ . Il peut donc être pertinent de prendre également en compte la transmission de cette couche d'oxyde. Sur la figure 1.10 sont tracées les transmissions de filtres en Al et Zr (CXRO) non oxydés de 200 nm d'épaisseur, comparés à des filtres possédant une couche d'oxyde de 5 nm de chaque côté (valeur choisie arbitrairement) et n'étant donc métalliques que sur une épaisseur de 190 nm. Pour le zirconium, la différence est faible, mais pour l'aluminium elle est relativement importante car la transmission de l'alumine est très faible dans cette région spectrale.

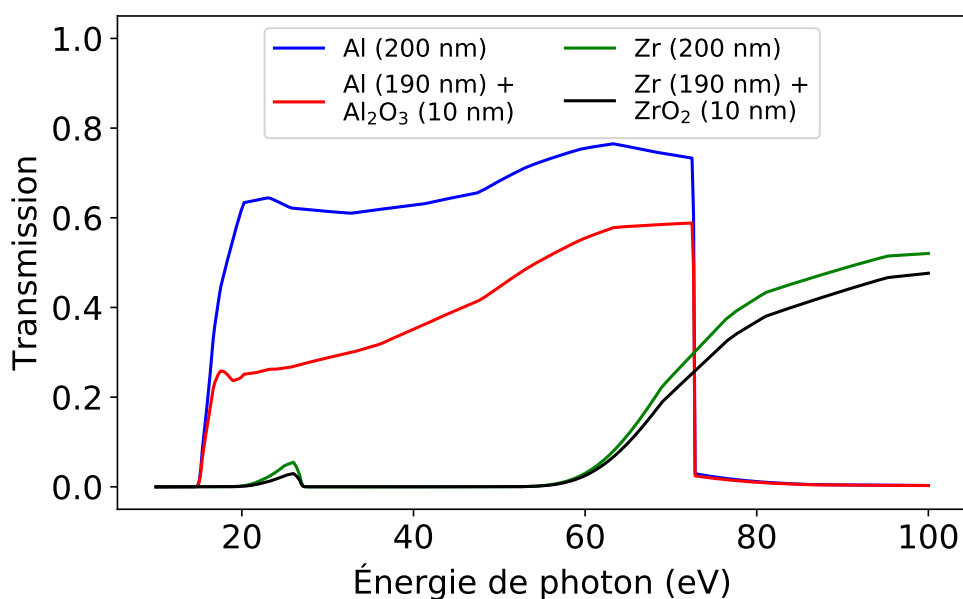


FIGURE 1.10 – Transmission de filtres en Al et Zr de 200 nm d'épaisseur, soit métalliques purs, soit avec une couche d'oxyde de 5 nm de chaque côté.

## Pompage

Toutes les chambres et spectromètres sont maintenus sous vide secondaire (entre  $10^{-5}$  et  $10^{-7}$  mbar). Cette faible pression est assurée par des pompes turbomoléculaires raccordées en aval à des pompes sèches maintenant un vide primaire ( $10^{-2} - 10^{-3}$  mbar). Aux endroits où du gaz est introduit (chambre de génération et région d'interaction du MBES), des pompes Alcatel *ATH 1300 M* sont utilisées (le nombre indique la vitesse de pompage de l'argon ou l'azote en L/s). Au niveau des détecteurs, une puissance de pompage moindre est requise et de plus petites pompes sont installées : *ATH 500 M* pour le MBES et *ATH 400 M* pour le spectromètre XUV. Entre les enceintes de génération et de caractérisation est installé un dispositif de pompage différentiel consistant en une petite pompe turbomoléculaire *ATH 300* suivie d'un diaphragme. Ceci permet d'utiliser les MCPs du spectromètre XUV malgré une pression importante dans l'enceinte de génération ( $10^{-4}$ - $10^{-3}$  mbar).

### 1.5.3 Stabilisation passive de l'interféromètre

Pour pouvoir garantir une stabilité attoseconde (ou nanométrique) de l'interféromètre mesurant au total plusieurs mètres de long, il est nécessaire de prendre en compte tout ce qui peut générer des instabilités : courants d'air, vibrations, changements de température, etc. Pour cette raison, la salle expérimentale possède une atmosphère contrôlée, stabilisée en température et hygrométrie. Par ailleurs, les différents capots de protection contre les risques lasers ont également pour vertu de limiter les déplacements d'air au niveau des optiques ainsi que d'éviter l'accumulation de poussière.

## Élimination des vibrations

Toutes les pompes vibrent et il est nécessaire de les gérer avec soin. D'abord, les pompes primaires sont déportées et placées à l'extérieur de la salle, dans un local technique où elles reposent sur des supports amortissant les vibrations. Ensuite, les chambres à vide sur lesquelles sont installées des pompes turbomoléculaires sont posées sur des supports séparés et découplés des tables optiques pour empêcher la transmission des vibrations. Les optiques contenues dans l'enceinte de recombinaison ne sont pas en contact avec elle car fixées sur un plateau lui-même posé sur la table optique via des pieds traversant l'enceinte sans la toucher et entourés de trois soufflets pour l'étanchéité. Le support séparé dédié aux chambres qui vibrent est constitué de deux containers remplis de sable, ce qui amortit les vibrations transmises au sol. Par ailleurs, les tables optiques possèdent des pieds empêchant en principe les vibrations venant du sol d'arriver jusqu'aux optiques. Dans le domaine spectral, les vibrations induites par les pompes turbomoléculaires se situent à quelques centaines de Hertz ou au kHz. Il existe également des vibrations de l'ordre du Hertz, correspondant simplement au déplacement des expérimentateurs ou à l'ouverture/fermeture des portes. Il est constaté empiriquement que la stabilité de l'interféromètre est améliorée lorsque le nombre de personnes présentes est minimal au cours d'une mesure.

## Évolution du pointé des deux bras de l'interféromètre

Les instabilités thermiques (hors courants d'air chaud ou froid) ont notamment pour origine l'absorption d'une partie du faisceau par les optiques et leurs montures, qui s'échauffent alors en se dilatant et provoquent notamment une dérive de pointé sur des durées de l'ordre de l'heure. Ceci se produit en aval du dispositif de stabilisation de pointé du faisceau, qui est installé avant le compresseur. Ce phénomène a été étudié en imageant les foyers IR de génération et d'habillage sur la caméra avant le MBES. Ces foyers sont séparés spatialement puis leur position est enregistrée au cours du temps pendant plusieurs heures.

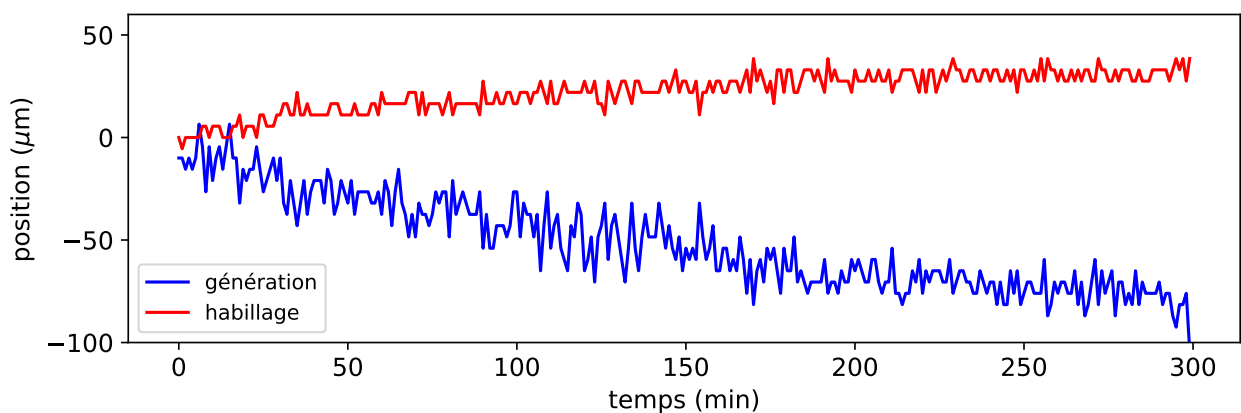


FIGURE 1.11 – Dérive verticale de pointé des faisceaux de génération (bleu) et d'habillage (rouge) sur une durée de 300 minutes (5 h).

Comme constaté sur la figure 1.11, les faisceaux de génération et d’habillage dérivent verticalement en opposition de phase (par exemple, si un faisceau monte au cours du temps, l’autre descend), si bien qu’au bout de plusieurs heures, ils sont séparés d’environ une tâche focale ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ). Par ailleurs, il a été constaté que dans la direction horizontale les faisceaux dérivent dans le même sens. Pour faire en sorte que les faisceaux dérivent dans le même sens dans les deux directions, une attention particulière a été portée sur la parité du nombre de miroirs et lentilles dans les deux bras de l’interféromètre.

Supposons que le pointé du faisceau laser dérive en amont de l’interféromètre et qu’au cours du temps il monte et se décale vers la gauche (déplacement observé par exemple sur une caméra, en entrée d’interféromètre). Si on effectue la même mesure mais après avoir placé un miroir plan supplémentaire dans le trajet du faisceau, la position du faisceau sera cette fois trop à droite et toujours trop haut, car le miroir aura retourné le faisceau dans la direction horizontale seulement (plan d’incidence). En généralisant : après un nombre impair de miroirs, le pointé aura dérivé à droite.

Si l’on passe maintenant par un foyer, le faisceau sera retourné verticalement et horizontalement et sa position en conséquence trop basse et trop à droite. Même résultat pour un nombre impair de foyers. En conclusion, si l’on souhaite que les deux bras de l’interféromètre fassent dériver le pointé dans le même sens, verticalement et horizontalement, il est nécessaire que :

- la parité du nombre de {miroirs + foyers} soit la même dans les deux bras pour la dérive horizontale;
- la parité du nombre de foyers soit la même dans les deux bras pour la dérive verticale.

Pour respecter ces conditions, le bras du faisceau d’habillage a été modifié en ajoutant un foyer et en retirant une réflexion. C’est la raison pour laquelle deux lentilles sont utilisées pour focaliser ce faisceau dans le MBES. Une seconde mesure de pointé a été effectuée dans cette nouvelle configuration (celle de la figure 1.8) et son résultat est tracé sur la figure 1.12. On constate une nette amélioration : les faisceaux dérivent à présent de la même manière au cours du temps.

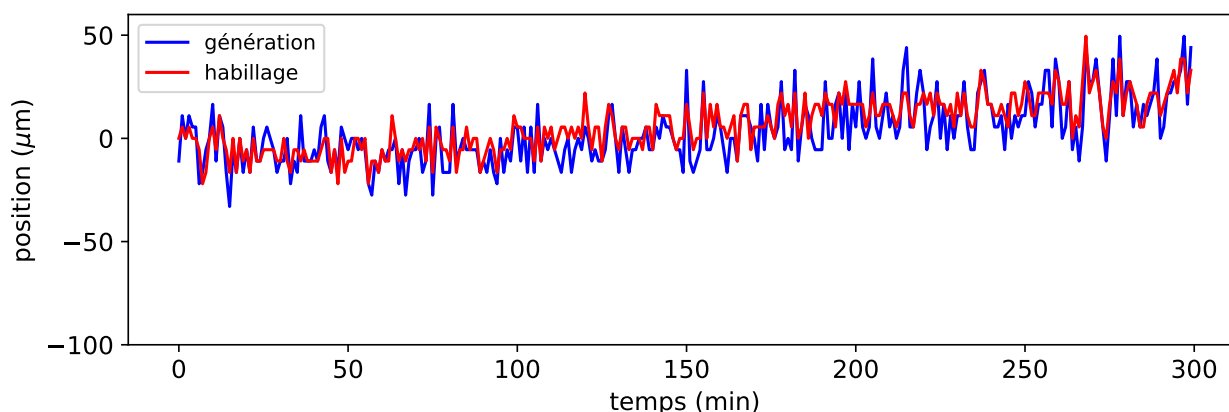


FIGURE 1.12 – Dérive verticale de pointé des faisceaux de génération (bleu) et habillage (rouge) sur une durée de 300 minutes (5 h) après modification de la ligne d’habillage.

## Mesure de la stabilité temporelle

Les faisceaux de génération et d’habillage restant superposés pendant plusieurs heures, une mesure de stabilité temporelle a donc été effectuée afin d’évaluer la dérive de longueur des bras, exprimée en femtosecondes ( $1\mu\text{m} \sim 3,3\text{ fs}$ ). Pour cela, les faisceaux sont superposés spatialement puis délibérément décalés dans le temps pour que leur retard soit suivi par interférométrie spectrale (pour plus de détails, voir l’annexe B). Le résultat est présenté sur la figure 1.13.

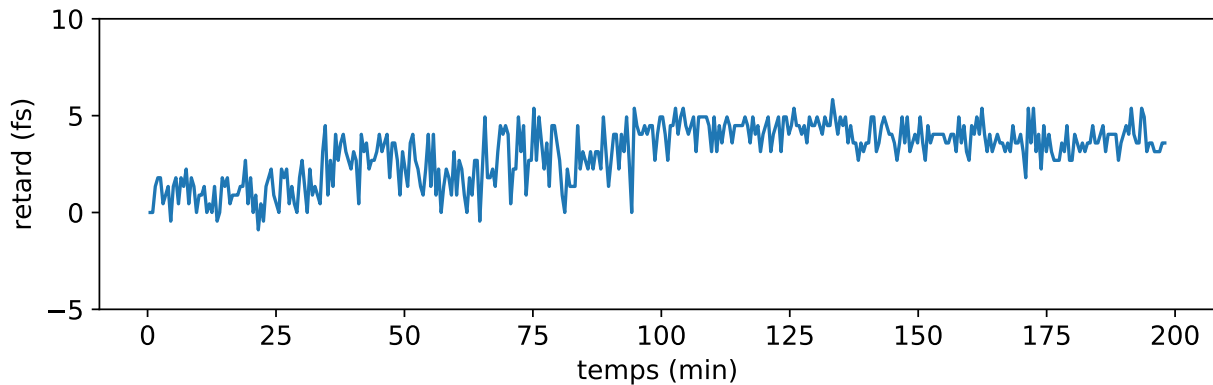


FIGURE 1.13 – Dérive temporelle entre les faisceaux de génération et d’habillage sur une durée de 200 minutes (3 h 20).

On observe une dérive de quelques femtosecondes sur quelques heures. Selon les expériences effectuées, cette valeur a parfois été suffisante, parfois limitante. Elle sera discutée spécifiquement dans chacun des chapitres 2, 4 et 6.

### 1.5.4 Améliorations en cours

#### Stabilisation active

Pour certaines expériences, nécessitant à la fois une stabilité attoseconde et des temps d’acquisition de l’ordre de l’heure, la ligne n’est pas assez stable. Un projet en cours vise à effectuer une stabilisation active de l’interféromètre. Cela consiste à envoyer un second laser, continu, dans l’interféromètre puis d’utiliser les franges d’interférence obtenues en sortie comme signal de rétroaction pour déplacer la platine piézoélectrique.

#### Post-compression

Un second projet vise à générer des impulsions IR post-comprimées de haute énergie (de l’ordre de 6 fs et 4 mJ). La post-compression consiste à élargir le spectre de l’impulsion IR par auto-modulation de phase lors du couplage de cette dernière dans une fibre creuse longue remplie d’un gaz rare avec un gradient d’indice. En sortie de fibre, la phase spectrale de l’impulsion élargie spectralement est modifiée en raison de la dispersion dans le système (éléments optiques, gaz de la fibre, etc.) induisant principalement une dérive de fréquence linéaire positive qui ral-

longe l'impulsion. Cette dernière est alors recomprimée au moyen de miroirs à dérive de fréquence négative qui réduisent sa durée à une valeur s'approchant de la limite de Fourier, plus courte que pour l'impulsion IR initiale en raison du spectre plus large.

L'impulsion IR est composée alors de quelques cycles optiques seulement (à 800 nm, la période associée est  $T_L = 2,7$  fs). Lors de la génération d'harmoniques par une telle impulsion, seuls les maxima du champ les plus intenses seront à même de courber suffisamment la barrière de potentiel des atomes du milieu générateur pour éjecter des paquets d'ondes électroniques. L'impulsion XUV ainsi formée sera réduite à un train de quelques impulsions attosecondes, voire à une impulsion attoseconde isolée. La haute énergie des impulsions IR post-comprimées permettra la génération d'impulsions XUV très intenses pour des expériences pompe-sonde attosecondes.

## Synthèse d'onde à deux couleurs

Avec le même objectif de générer des impulsions attosecondes isolées intenses, un projet de synthèse d'onde par mélange à deux couleurs est également en cours. L'idée est qu'en sommant deux champs de longueurs d'onde différentes, le champ résultant sera plus structuré et pourra présenter des maxima plus intenses et plus espacés par rapport aux champs initiaux. Ainsi, le train d'impulsions attosecondes pourra être également réduit à une impulsion attoseconde isolée. Les longueurs d'onde utilisées sont 800 nm (IR fondamental) et 1200–1300 nm obtenue à l'aide d'un amplificateur paramétrique optique (OPA). Un tel schéma a permis la génération d'impulsions attosecondes isolées d'énergie 1,3  $\mu$ J (Takahashi et al., 2013) mais à une cadence de 10 kHz et sans stabilisation de la CEP. Des expériences préliminaires prometteuses ont déjà été effectuées sur la ligne SE1.

### 1.5.5 MBES

#### 1.5.5.1 Principe

Le spectromètre utilisé en sortie d'interféromètre est un spectromètre d'électrons à bouteille magnétique. Il mesure le temps de vol des électrons entre la région d'interaction et le détecteur, permettant ainsi d'obtenir l'énergie cinétique  $E_c$  des électrons grâce à la relation :

$$E_c = \frac{1}{2} m_e v_e^2 = \frac{m_e L^2}{2(t - t_0)^2}, \quad (1.42)$$

où  $m_e$  est la masse de l'électron,  $L$  la distance entre région d'interaction et détecteur et  $t_0$  le décalage temporel entre la création des électrons et le déclenchement du chronomètre du détecteur. Dans le cadre de l'ionisation à un photon,  $E_c$  s'exprime également comme :

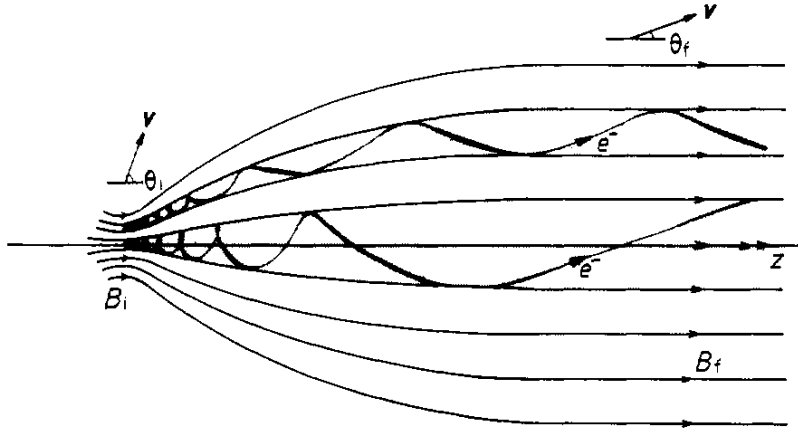
$$E_c = \hbar\omega - I_p, \quad (1.43)$$

avec  $\hbar = h/2\pi$  la constante de Planck réduite,  $\omega$  la pulsation de la radiation incidente et  $I_p$  l'énergie d'ionisation de l'espèce.

Ce spectromètre collecte les électrons émis à l'aide de deux zones de champ magnétique, comme proposé pour la première fois par Kruit et Read (1983) : un champ magnétique intense ( $\sim 1$  T) guide les électrons vers le tube de vol à l'intérieur duquel est appliqué un second champ



plus faible ( $\sim 10^{-3}$  T) qui confère aux électrons des trajectoires quasi-parallèles quel que soit leur angle d'émission. Le dessin des lignes de champ magnétique ainsi créées ressemble alors à une bouteille (comme montré sur la figure 1.14) et donne son nom au spectromètre. Cette configuration a l'avantage de procurer une grande efficacité de collection ( $4\pi$  stéradians).



**Figure 1.** Schematic diagram showing the helical motion of an electron moving in a magnetic field that changes gradually from a strong field  $B_i$  to a weaker uniform field  $B_f$ .

FIGURE 1.14 – Figure extraite de [Kruit et Read \(1983\)](#), permettant de visualiser la « bouteille » dessinée par les lignes de champ magnétique.

### 1.5.5.2 Résolution et potentiel retardateur

En récrivant l'équation 1.42 comme :

$$E \equiv E_c \simeq \frac{K}{t^2} \quad (1.44)$$

avec  $K$  une constante, on obtient par différentiation :

$$\begin{cases} \frac{\Delta E}{E} \simeq 2 \frac{\Delta t}{t} = 2 \frac{\Delta t}{\sqrt{K}} \times E^{1/2} \\ \Delta E \simeq 2 \frac{\Delta t}{t} E = 2 \frac{\Delta t}{\sqrt{K}} \times E^{3/2} \end{cases} \quad (1.45)$$

On note que  $\Delta t$  est une constante correspondant à la résolution temporelle du détecteur. Dans la suite, on appellera d'une part  $\Delta E/E$  la résolution, ou résolution relative, exprimée en pourcentage, d'autre part  $\Delta E$  la résolution absolue, exprimée en électron-volts. La dépendance en  $E^\alpha$  ( $\alpha = 1/2$  ou  $3/2$ ) de ces deux quantités les rend croissantes avec l'énergie. Autrement dit, la résolution (absolue ou relative) se dégrade avec l'énergie des électrons.

La résolution typique d'un MBES est de l'ordre du pourcent ([Kruit et Read, 1983](#)) à quelques électron-volts. Lors d'une précédente expérience ([Gruson et al., 2016](#)), la résolution du spectromètre utilisé ici a été estimée à 1,9 % autour de 10 eV.



Pour mesurer des énergies d'électrons plus élevées sans trop dégrader la résolution, une astuce consiste à diminuer artificiellement l'énergie des électrons en appliquant un potentiel  $V_{\text{ret}} < 0$  par rapport à la zone d'émission des électrons, appelé potentiel retardateur (ou potentiel retard). Les électrons ainsi ralentis avant leur entrée dans le tube sont détectés avec une énergie cinétique  $E_{\text{ret}} = E_c - q_e V_{\text{ret}}$  plus faible, donc une meilleure résolution. Par exemple, supposons que l'on détecte des électrons d'énergie cinétique  $E_c = 20$  eV avec une résolution de 2 %. En appliquant un potentiel retard de  $-15$  V, on divise l'énergie des électrons par 4, divisant ainsi la résolution par  $4^{1/2} = 2$  qui devient alors de 1 %. On peut à présent estimer une résolution « effective »  $\Delta E_{\text{ret}}/E_c = 0,05/20 = 0,25$  % qui est  $4^{3/2} = 8$  fois meilleure que sans potentiel retard. Remarque : les électrons d'énergie cinétique inférieure au potentiel retard ne seront pas détectés.

Comme indiqué, le potentiel  $V_{\text{ret}}$  est appliqué uniquement au tube de vol, de longueur  $L-l$  avec  $l$  la distance entre la région d'interaction et l'entrée du tube de vol. En conséquence, la relation entre temps de vol et énergie s'écrit plutôt, en première approximation :

$$t = t_0 + \sqrt{\frac{m_e}{2}} \left( \frac{l}{\sqrt{E}} + \frac{L-l}{\sqrt{E - V_{\text{ret}}}} \right). \quad (1.46)$$

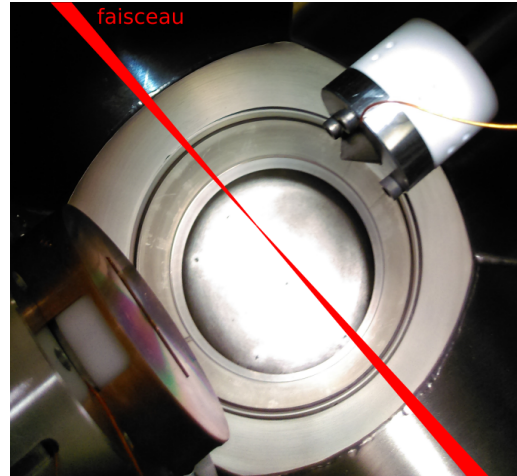
### 1.5.5.3 Description pratique

Le spectromètre utilisé au cours de cette thèse possède une longueur  $L = 2$  m. Au niveau de la région d'interaction, le champ magnétique intense est généré par un aimant permanent (figure 1.15 (a)) placé au plus près de l'intersection entre le faisceau et le jet de gaz. Le tube de vol est un cylindre métallique creux auquel un potentiel  $V_{\text{ret}}$  peut être appliqué, comme le montre la figure 1.15 (c). Autour de celui-ci est bobiné le solénoïde appliquant un champ magnétique plus faible. En entrée de tube est placée une fente (figure 1.15 (b)) bloquant les électrons de divergence trop élevée. Pour protéger l'intérieur du tube de vol des champs magnétiques extérieurs qui pourraient perturber les trajectoires des électrons, comme le champ magnétique terrestre ou celui créé par certaines jauges de pression, un tube en  $\mu$ -métal est installé autour du solénoïde et est visible sur la figure 1.15 (c). Le  $\mu$ -métal est un matériau ferromagnétique, alliage de fer, nickel et molybdène (parfois avec du cuivre et du chrome) présentant une haute perméabilité magnétique.

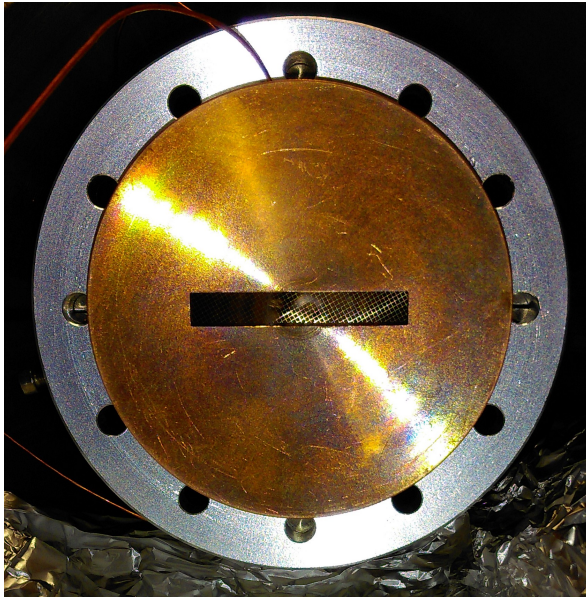
Le détecteur est constitué de MCPs en configuration chevron accolées à un écran de phosphore. Le signal d'électrons est obtenu en mesurant la tension en face arrière des MCPs, préalablement découplée de sa composante continue haute tension (qui sert à son alimentation) à l'aide d'un filtre passe-haut, puis visualisé avec une carte d'acquisition Acqiris *DPI400* ou un oscilloscope Teledyne LeCroy *Waverunner 9104* avec une résolution de 500 ps. L'écran de phosphore n'est utilisé que dans les phases d'alignement du spectromètre. Il permet d'obtenir une image de la distribution spatiale du nuage électronique détecté.

Au cours des expériences décrites dans le chapitre 2, certaines améliorations ont été apportées avec l'aide de Denis Cubaynes (ISMO), Francis Penent et Jérôme Palaudoux (LCPMR) :

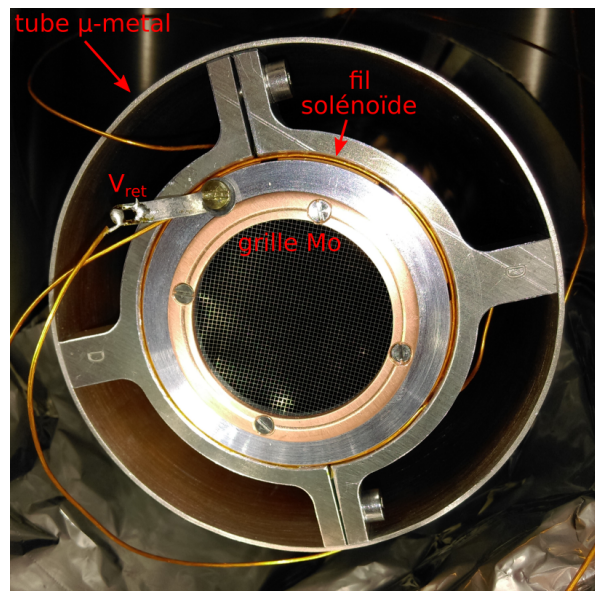
- des grilles en molybdène de transmission 80 % ont été installées en entrée et sortie de tube de vol afin de garantir une meilleure homogénéité du potentiel retard à l'intérieur de celui-ci. Elles sont visibles sur les figures 1.15 (b) et (c) ;



(a) Région d'interaction du MBES. Le trajet des faisceaux IR et XUV a été dessiné en rouge. Le gaz est injecté par au-dessus. Sur cette image, l'aimant (en haut à droite) est beaucoup plus reculé que lors de l'utilisation du spectromètre, où il se situe à quelques millimètres du faisceau seulement.



(b) Entrée du tube de vol.



(c) Sortie du tube de vol.

FIGURE 1.15 – Quelques images du MBES.

- pour améliorer la sensibilité de détection, une tension est également appliquée à la face avant des MCPs afin d'attirer plus fortement les électrons vers elle et augmenter le signal de détection. En pratique, cette tension est fixée à environ  $1/11$  de la tension d'alimentation de la face arrière grâce à un pont diviseur  $10\text{ M}\Omega/1\text{ M}\Omega$ .

## 1.6 Conclusion

Dans ce chapitre ont été introduits les processus HHG et ATI au moyen d'un modèle semi-classique en trois étapes. Dans le cas de la génération d'harmoniques d'ordre élevé, le modèle quantique SFA a également été brièvement décrit. Ensuite, la ligne de lumière SE1 a présenté en détail, comprenant le double système laser FAB ainsi que l'interféromètre attoseconde. Les

améliorations en cours sur cette ligne de lumière ont également été mentionnées. Enfin, le spectromètre d'électrons à bouteille magnétique a été décrit. Il a par la suite été complété successivement par deux spectromètres imageurs de vecteurs vitesse (VMIS), dont l'un d'eux a été spécifiquement construit pour cette ligne (voir chapitre 5).

# Dynamique de dissociation femtoseconde de l'iodométhane

## 2.1 Introduction

Les halogénométhanés, de formule générale  $\text{CH}_3\text{X}$  avec X un halogène (F, Cl, Br ou I) sont une famille de molécules souvent considérées comme des systèmes modèles. Elles possèdent un faible nombre d'atomes, une haute symétrie (tétraédrique, ou groupe ponctuel  $C_{3v}$ ) ainsi qu'une liaison C–X plus ou moins forte (ou polarisée) qui leur confère une certaine réactivité. La liaison C–I étant la plus faible de tous les halogénométhanés, elle rend la molécule d'iodométhane  $\text{CH}_3\text{I}$  facile à photodissocier, avec une énergie de photon UV relativement basse. C'est pour cette raison qu'elle a pu être étudiée par spectroscopie de photoabsorption dès les années 1920–1930. Un des objectifs est alors d'identifier de manière générale le lien entre son spectre d'absorption, plutôt continu, et sa « chaleur de dissociation », grandeur macroscopique issue de la thermodynamique (Iredale et al., 1931 ; Franck et Dymond, 1926).

Pendant un temps, les expériences ont ainsi consisté à mesurer des spectres d'absorption en variant les conditions expérimentales. Notamment, Price (1936) se place dans l'UV lointain ; Ito et al. (1961) dans l'UV proche ; Porret et Goodeve (1937) étudient l'influence de la longueur du tube d'absorption dans lequel est contenue la molécule alors à l'état de vapeur ; Ferguson et Iredale (1953) se placent à  $-180^\circ\text{C}$  (l'iodométhane est alors liquide). En parallèle, ces résultats sont comparés aux travaux théoriques, notamment ceux de Mulliken (1940).

La première bande d'absorption de  $\text{CH}_3\text{I}$ , appelée aussi bande A, est située dans une gamme de longueurs d'onde allant de 220 à 350 nm et possède un maximum d'absorption autour de 267 nm environ. À cette longueur d'onde, l'absorption d'un photon peuple trois états de cette bande (notée  $\tilde{A}$  sur la figure 2.1) :  $2A_1$ ,  $3E$  et  $2E$ , dont les noms réfèrent à leur symétrie dans le groupe ponctuel  $C_{3v}$ . Selon la notation dite de Mulliken (voir notamment Mulliken, 1940) ils sont également appelés  $^3Q_0$ ,  $^1Q_1$  et  $^3Q_1$  respectivement. D'après Gedanken et Rowe (1975), l'état  $^3Q_0$  est majoritairement peuplé et l'état  $^3Q_1$  peut être négligé. Les états  $^3Q_0$  et  $^1Q_1$  évoluent vers deux états finaux différents, dans lesquels l'atome d'iode est dans deux états spin-orbite différents :  $^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$ . Par ailleurs, au cours de la dissociation, une transition non-adiabatique  $^3Q_0 \rightarrow ^1Q_1$  peut s'effectuer grâce à une intersection conique, mais est relativement faible lors d'une excitation à 267 nm (Eppink et Parker, 1998). En résumé, l'absorption d'un photon à 267 nm va peu-

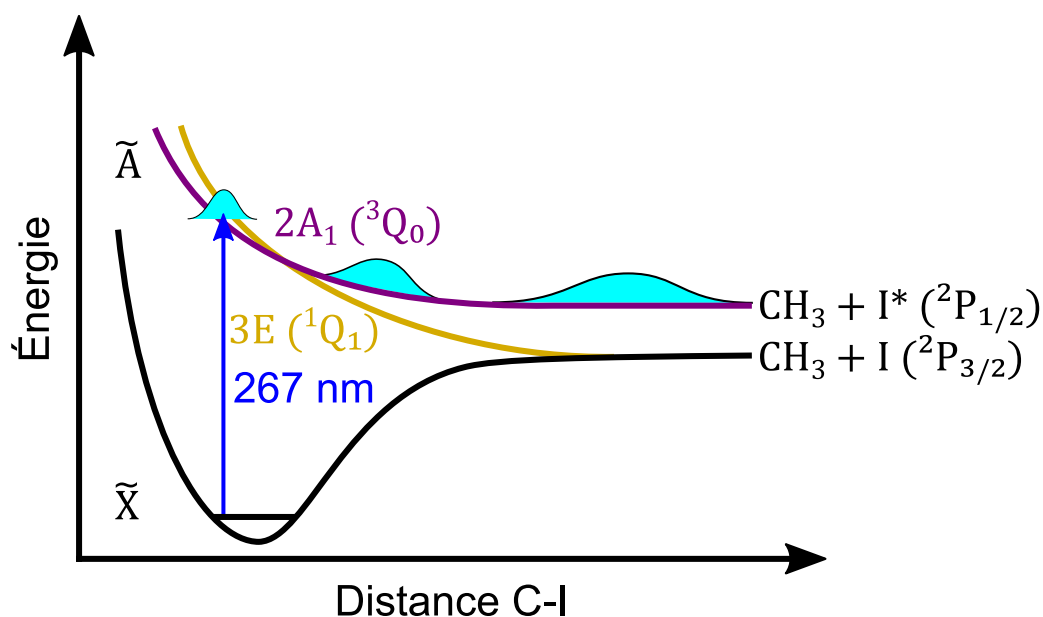


FIGURE 2.1 – Schéma simplifié des niveaux d'énergie de  $\text{CH}_3\text{I}$ . L'évolution du paquet d'ondes électronique conduisant à la dissociation par le canal  ${}^3Q_0$  est également schématisée par des paquets d'ondes cyan.

pler majoritairement l'état  ${}^3Q_0$  et conduire principalement à la formation des fragments  $\text{CH}_3$  et  $\text{I}^*$  ( ${}^2P_{1/2}$ ). Ceci est représenté sur la figure 2.1 au moyen d'un paquet d'ondes schématique de couleur cyan évoluant sur la courbe  $2A_1$  ( ${}^3Q_0$ ).

Dans les années 1960, suite au développement des premières sources laser, certaines recherches visent à identifier de nouveaux systèmes pouvant servir de milieu amplificateur, c'est-à-dire pouvant être placés dans une configuration d'inversion de population. C'est le cas de l'iode suite à la photodissociation de  $\text{CH}_3\text{I}$  dans sa bande A, qui constitua ainsi le premier laser dont l'étape de pompage optique consiste à dissocier une molécule (Kasper et Pimentel, 1964) et dont la transition  ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$  émet des photons de longueur d'onde de 1,3  $\mu\text{m}$  environ.

Dans les années 1970, de nouveaux types d'expériences sont envisagés, tentant d'apporter des informations complémentaires aux spectres d'absorption. On peut mentionner la mesure de photo-fragments suite à la dissociation (Riley et Wilson, 1972), résolus angulairement par Dzvonik et al. (1974), des études en dichroïsme circulaire (Gedanken et Rowe, 1975) mettant en évidence la présence de plusieurs canaux à l'intérieur de la bande A, ou des mesures photo-acoustiques (Hunter et Kristjansson, 1978).

À partir de cette période, les sources lasers sont de plus en plus utilisées, en particulier les lasers à colorants car ils ont l'avantage d'être accordables. Étant par ailleurs pulsés dans le domaine nanoseconde, ils permettent d'effectuer des transitions à plusieurs photons et entraînent le développement de la spectroscopie d'ionisation multiphotonique (MPI pour *MultiPhoton Ionization*), qui permet entre autres de s'affranchir de certaines règles de sélection à un photon et ainsi mettre en évidence des transitions jusqu'alors très faibles ou non détectées, ainsi que de permettre d'identifier plus facilement la symétrie des transitions en jeu grâce à des changements de polarisation du laser exciteur (Parker et al., 1980). Une situation particulière consiste à choisir l'énergie de photon de manière à ce que la transition multiphotonique ait pour état



intermédiaire un état résonant. C'est la spectroscopie REMPI (*Resonant Enhanced MultiPhoton Ionization*). De telles études dans  $\text{CH}_3\text{I}$  ont été notamment effectuées par [Parker et al. \(1980\)](#), [Gedanken et al. \(1982\)](#) ou [Walter et al. \(1988\)](#). On peut également mentionner la première étude en imagerie d'ions par [Chandler et Houston \(1987\)](#).

À la fin des années 1980, il devient possible de générer des impulsions laser sub-picosecondes qui permettent alors de résoudre temporellement le mouvement des noyaux des atomes au sein de molécules et donnent ainsi naissance à la femtochimie ([Zewail, 1988](#)). La molécule  $\text{CH}_3\text{I}$  continue alors de susciter un grand intérêt puisque sa dissociation se produit à une échelle de temps d'environ 100 fs. Les premières expériences résolues en temps sont alors effectuées, notamment par [Dantus et al. \(1991\)](#) lors de l'excitation de  $\text{CH}_3\text{I}$  dans la bande A et [Janssen et al. \(1993\)](#) pour une excitation dans des niveaux de Rydberg plus élevés.

Des études de plus en plus détaillées et variées sont alors menées, majoritairement dans la bande A mais également dans la bande B, notamment des expériences de spectroscopie de photoions/photoélectrons pompe-sonde en combinant l'utilisation de lasers femtosecondes avec une détection par imagerie de vecteurs vitesse (VMI). La molécule est alors sondée soit par REMPI ([Hu et al., 2007](#) ; [de Nalda et al., 2007 2008](#) ; [Gitzinger et al., 2010](#) ; [Thiré et al., 2010 2011](#) ; [Corrales et al., 2014b](#)), soit par MPI non résonante ([Durá et al., 2009](#) ; [Wang et al., 2009](#) ; [Gitzinger et al., 2010](#)). Dans le cas de la REMPI, une transition résonante excite un des fragments formé asymptotiquement (aux temps longs). En conséquence c'est principalement le temps d'apparition de celui-ci qui est mesuré, contrairement à la MPI non résonante qui a en principe accès à la dynamique transitoire aux premiers instants de la dissociation. Par ailleurs, la REMPI permet de sonder sélectivement certains niveaux vibrationnels des fragments, alors que dans le cas de la MPI non résonante c'est toute la population vibrationnelle qui est excitée (voir notamment [Durá et al., 2009](#), pour une comparaison des deux techniques).

On peut également mentionner des expériences utilisant des champs laser plus intenses visant à déclencher l'ionisation dissociative ou l'explosion coulombienne de la molécule ([Liu et al., 2007](#) ; [Wang et al., 2008](#) ; [Corrales et al., 2012 2019](#)), ainsi que des tentatives de contrôle de la photodissociation à l'aide de champs lasers ([Corrales et al., 2014a](#) ; [Gitzinger et al., 2014](#) ; [Corrales et al., 2017](#) ; [Serrano-Jiménez et al., 2019](#)).

Ces dernières années, l'accessibilité à de nouvelles sources femtosecondes ou sub-femtosecondes dans les domaines XUV et X a permis de proposer de nouveaux schémas expérimentaux. Ainsi, une étude par spectroscopie harmonique a été menée par [Tehlar et Wörner \(2013\)](#). L'intérêt de ces sources, lorsqu'elles sont utilisées en absorption ou en photoionisation, est de permettre de sonder le système par des transitions à un photon unique ainsi que de suivre la photodissociation par excitation des niveaux de cœur de l'iode ([Drescher et al., 2016](#)). On peut ainsi mesurer l'évolution de son environnement chimique (atomique ou moléculaire) au cours du temps ([Attar et al., 2015](#)). Cette excitation localisée permet également l'observation d'éventuels transferts de charge entre les fragments, comme proposé par [Erk et al. \(2014\)](#) et [Braufse et al. \(2018\)](#).

En conclusion, cette importante littérature montre que la molécule d'iodométhane est devenue un prototype (en anglais *benchmark*) important pour la compréhension de la photodissociation de molécules polyatomiques, aussi bien pour des raisons expérimentales que théoriques.

Dans ce chapitre sont présentés les résultats d'expériences pompe-sonde visant à étudier la dissociation de  $\text{CH}_3\text{I}$  par spectroscopie électronique en utilisant des schémas inédits. L'étape de pompage consiste à initier le processus de dissociation (excitation des molécules dans la bande A) à l'aide d'une impulsion femtoseconde centrée à 267 nm. La dissociation est alors sondée de deux manières différentes :

- par spectroscopie Auger, en utilisant une impulsion XUV obtenue par génération d'harmoniques d'ordre élevé excitant le niveau de cœur  $4d$  de l'iode. Le spectre Auger, initialement à caractère moléculaire, doit alors évoluer vers un spectre à caractère atomique ;
- par ionisation multi-photonique (ATI) non résonante, en utilisant une impulsion infrarouge d'intensité modérée.

Les conditions expérimentales communes aux deux techniques sont d'abord décrites, puis les résultats obtenus dans chaque cas sont présentés.

## 2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est un interféromètre de type Mach-Zehnder, adapté du dispositif habituellement utilisé pour la spectroscopie RABBIT et présenté au chapitre 1 (voir notamment la figure 1.8). La modification majeure apportée à ce dernier est la génération et l'acheminement d'impulsions UV de longueur d'onde 267 nm, dont le montage a nécessité une table optique supplémentaire, visible sur la partie gauche du schéma de la figure 2.2. Ce dernier représente le dispositif dans sa configuration « spectroscopie ATI ».

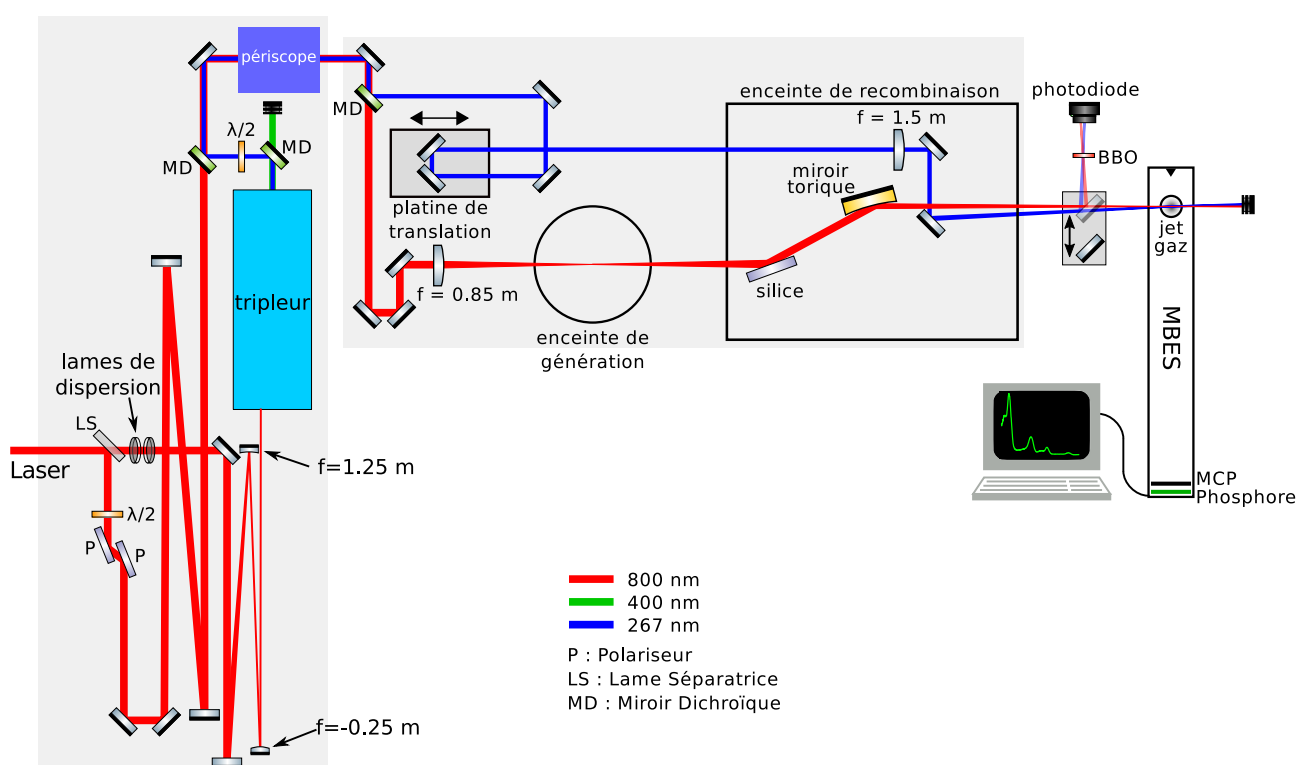


FIGURE 2.2 – Schéma du dispositif expérimental. Les zones grises délimitent les tables optiques.

Le faisceau est ainsi séparé puis recombinaison deux fois. Les raisons sont d'une part de pouvoir permettre une certaine flexibilité à la ligne notamment pour revenir facilement à une configuration destinée à la spectroscopie RABBIT, d'autre part de conférer une meilleure stabilité à l'interféromètre, long de 9 m environ, les faisceaux de pompe et de sonde étant acheminés d'une table optique à l'autre à l'aide des mêmes miroirs.

### 2.2.1 Faisceau de pompe

Le premier bras (pompe) est utilisé pour initier la dissociation des molécules de  $\text{CH}_3\text{I}$  par radiation à 267 nm. Il comprend la mise en forme du faisceau fondamental à 800 nm, la génération de sa troisième harmonique par un tripleur puis sa recombinaison avec le second bras (sonde).

#### 2.2.1.1 Mise en forme du faisceau

Le faisceau initial est séparé une première fois par une lame séparatrice (60/40) dont la partie transmise fournira le faisceau pompe. Avant d'entrer dans le tripleur, ce dernier traverse d'abord deux lames en silice (UVFS) introduisant de la dispersion et inclinées à un angle proche de l'angle de Brewster pour transmettre la partie du faisceau polarisée verticalement avec un minimum de pertes. Le rôle de cette dispersion introduite volontairement sera précisé plus loin.

Le faisceau initial est trop grand pour les optiques composant le tripleur. En effet, son diamètre à  $1/e^2$  est d'environ 40 mm alors que le diamètre des cristaux de BBO du tripleur est de 10 mm. Il est donc nécessaire de réduire au préalable le diamètre du faisceau d'un facteur 4 au moins. Pour cela, on utilise un télescope afocal composé de deux miroirs, l'un concave de focale  $f = 1,25$  m, l'autre convexe de focale  $f = -0,25$  m. Avec ces valeurs de focales, la réduction du faisceau est d'un facteur 4 exactement. Un système à miroirs a été préféré à un système à lentilles car il produit en principe moins d'aberrations sphériques et chromatiques. En revanche il allonge le trajet du faisceau, ce qui doit être compensé dans l'autre bras de l'interféromètre.

#### 2.2.1.2 Génération de troisième harmonique

Le schéma du tripleur est présenté sur la figure 2.3 (a). Le faisceau à 800 nm entrant (par le bas sur ce schéma) est d'abord doublé en fréquence par génération de seconde harmonique colinéaire de type I en passant dans un premier cristal de bêta-borate de barium (BBO) de 0,1 mm d'épaisseur. Le faisceau à 400 nm ainsi généré, avec un rendement de conversion d'environ 30 %, est séparé du fondamental à l'aide d'un miroir dichroïque, sa polarisation est tournée de  $90^\circ$  grâce à une lame demi-onde, puis est finalement recombinaison au faisceau fondamental à l'aide d'un second miroir dichroïque pour générer la troisième harmonique (de longueur d'onde 267 nm) par somme de fréquences (SFG) colinéaire de type I dans un second cristal de BBO de 0,1 mm d'épaisseur. Les faisceaux à 400 nm et 800 nm sont superposés temporellement à l'aide d'une ligne à retard (deux miroirs sur une platine de translation) dans le bras à 800 nm. Le faisceau à 267 nm ainsi généré, appelé par la suite faisceau ultra-violet (UV), est alors polarisé horizontalement.



Les performances du tripleur ont d'abord été testées avec une énergie d'impulsion IR en entrée de 3 mJ. Dans ces conditions il a été possible de générer environ 150  $\mu\text{J}$  à 267 nm, ce qui correspond à un rendement de conversion global de 5 %. Au cours des expériences décrites plus bas, il s'est avéré suffisant de pomper le tripleur avec une énergie de 0,77 mJ seulement. L'énergie par impulsion à 267 nm est alors d'environ 25  $\mu\text{J}$ , ce qui correspond à un rendement proche de 3 %. Cette énergie est ensuite ajustée à l'aide de densités optiques placées dans le trajet du faisceau.

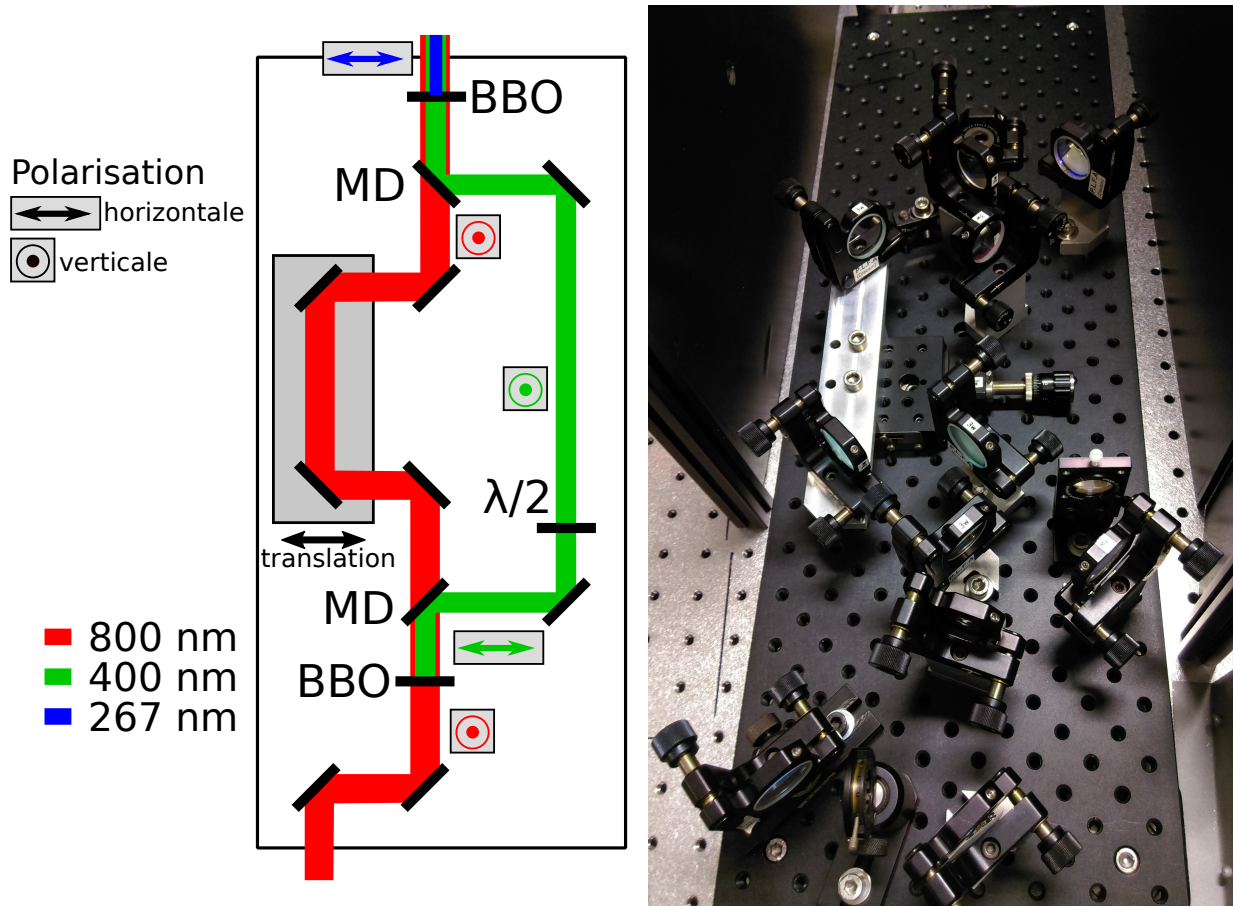


FIGURE 2.3 – (a) schéma et (b) photo du tripleur.

La polarisation du faisceau UV est tournée de  $90^\circ$  à l'aide d'une lame demi-onde afin de correspondre à celle du faisceau de sonde mais aussi de permettre son acheminement avec un minimum de pertes. Son spectre a été mesuré et est tracé sur la figure 2.4. Le faisceau est alors acheminé par des miroirs diélectriques traités à 267 nm puis focalisé dans la région d'interaction du MBES à l'aide d'une lentille de focale  $f = 1,5$  m.

### 2.2.2 Faisceau de sonde

Le faisceau de sonde, appelé par la suite faisceau infrarouge (IR), est la partie du faisceau initial réfléchi par la lame séparatrice. Il passe d'abord par un atténuateur consistant en une lame demi-onde suivie de deux polariseurs imposant une polarisation verticale, puis se propage le long d'une ligne à retard (fixe) compensant le long chemin optique introduit par le télescope

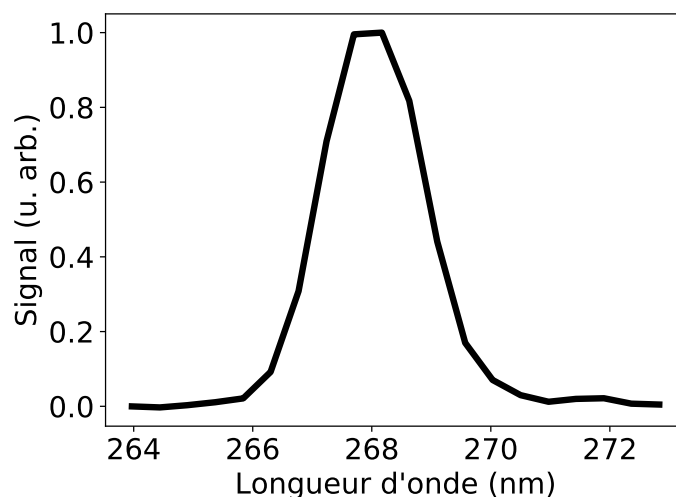


FIGURE 2.4 – Spectre du faisceau de pompe à 267 nm en sortie de tripleur. Sa largeur à mi-hauteur est de 2 nm.

et le tripleur dans l'autre bras. Il est recombinaison une première fois avec le faisceau de pompe sur la première table optique à l'aide d'un miroir dichroïque, puis est séparé de nouveau sur la seconde table optique à l'aide d'un second miroir dichroïque.

Le faisceau est alors utilisé pour sonder la molécule d'iodométhane :

- soit par ionisation à un photon par une impulsion XUV obtenue par HHG, qui arrache un électron du niveau cœur  $4d$  de l'iode, accompagnée de processus de relaxation Auger ;
- soit par ATI en utilisant directement le faisceau IR.

Dans le premier cas, la configuration utilisée est similaire à celle de la spectroscopie RABBIT et est décrite au chapitre 1. Le faisceau infrarouge est focalisé sur une cellule contenant du néon à l'aide d'une lentille plano-convexe de longueur focale 0,85 m. Les impulsions XUV générées peuvent alors être caractérisées spatio-spectralement grâce au spectromètre XUV ou refocalisées dans le MBES à l'aide d'un miroir torique. Le choix s'effectue par changement de l'angle de réflexion sur un bloc de silice.

Dans le second cas, le faisceau fondamental suit le même chemin, mais la cellule de gaz et le filtre métallique sont retirés. Le faisceau est cependant toujours focalisé dans l'enceinte de génération pour conserver la même géométrie de focalisation au niveau du MBES (taille et position du foyer).

Juste avant la focalisation dans le MBES, le faisceau UV (pompe) est recombinaison au faisceau de sonde à l'aide d'un miroir placé au bord de ce dernier. Dans cette configuration, les deux faisceaux se propagent alors de manière non colinéaire et se croisent à leur foyer, dans le MBES, pour se séparer ensuite avec un angle inférieur à  $1^\circ$ . Le retard entre les deux impulsions est ajusté à l'aide d'une ligne à retard placée dans le bras de pompe et consistant en deux miroirs à  $45^\circ$  installés sur une platine de translation Smaract SLLA42-150-SC/1-S d'une course d'environ 100 mm et permettant des déplacements avec une précision de l'ordre du nanomètre.

La compression des impulsions infrarouges doit être optimale à deux endroits à la fois :

- en entrée de tripleur pour permettre une efficacité maximale de génération de troisième harmonique ;
- au niveau de l'enceinte de génération dans le cas d'une sonde XUV pour optimiser la génération d'harmoniques, ou au niveau du MBES dans le cas d'une sonde infrarouge. En pratique la durée d'impulsion est sensiblement la même entre l'enceinte de génération et le MBES car aucun élément dispersif n'y est présent.

Ceci justifie la présence des deux lames de silice placées dans la partie IR du bras de pompe, qui viennent alors égaliser la dispersion dans les deux bras. Ensuite, un réglage du compresseur à réseaux du laser, situé en amont, permet de pré-compenser cette même dispersion pour finalement réduire au maximum la durée des impulsions simultanément aux deux endroits mentionnés.

## 2.2.3 Corrélation croisée des deux faisceaux

### 2.2.3.1 Dans un cristal de BBO

Les deux faisceaux doivent être superposés spatialement et temporellement au niveau de la région d'interaction du MBES. Pour des raisons pratiques, il est cependant intéressant de le réaliser d'abord grossièrement à l'air (voir annexe B), typiquement au micron près (le hublot de sortie ainsi que l'air traversés contribuent bien sûr à un décalage temporel entre les deux impulsions). Pour cela, un miroir métallique à 45° amovible est placé juste avant l'entrée du MBES et permet de récupérer les deux faisceaux qui se focalisent. Ceci permet également d'évaluer les profils spatial et temporel des faisceaux au foyer. Dans le cas de la sonde XUV, c'est l'infrarouge de génération qui est utilisé, en retirant la cellule de génération ainsi que le filtre métallique.

Les faisceaux IR et UV convergents ainsi récupérés sont spatialement superposés à l'aide d'un diaphragme placé au niveau du foyer puis envoyés dans un cristal de BBO pour une mesure temporelle par corrélation croisée. Quand les impulsions IR et UV sont synchronisées, elles génèrent une impulsion dans le domaine visible de longueur d'onde 400 nm par différence de fréquence  $3\omega_0 - \omega_0 = 2\omega_0$  ( $\omega_0$  est la pulsation du laser), séparée spatialement des deux premières comme le montre la figure 2.5, grâce à la géométrie non colinéaire et à la relation d'accord de phase  $\mathbf{k}_{2\omega_0} = \mathbf{k}_{3\omega_0} - \mathbf{k}_{\omega_0}$ . Cette séparation spatiale présente un intérêt pratique puisqu'il est possible de mesurer le signal à 400 nm ( $2\omega_0$ ) sans avoir à filtrer l'IR ( $\omega_0$ ) ou l'UV ( $3\omega_0$ ), plus intenses.

En suivant l'évolution du signal à 400 nm en fonction du retard entre les impulsions IR et UV, on mesure leur corrélation croisée. Ce signal est détecté avec un spectromètre UV et intégré entre 380 et 434 nm, ce qui donne la courbe noire de la figure 2.6. Un ajustement gaussien est effectué et donne une largeur à mi-hauteur  $\tau_{\text{corr}} = 149 \pm 9$  fs.

La relation entre cette valeur et celle de l'impulsion UV est la suivante :

$$\tau_{\text{corr}}^2 = \tau_{\text{IR}}^2 + \tau_{\text{UV}}^2 \quad (2.1)$$

donc

$$\tau_{\text{UV}} = \sqrt{\tau_{\text{corr}}^2 - \tau_{\text{IR}}^2} \quad (2.2)$$

Il est donc possible d'estimer la durée de l'impulsion UV si l'on connaît celle de l'impulsion IR. Cette dernière a été mesurée indépendamment par technique FROG avant l'enceinte de génération. Une durée de 31 fs a été obtenue pour une compression optimale à cet endroit. Il est

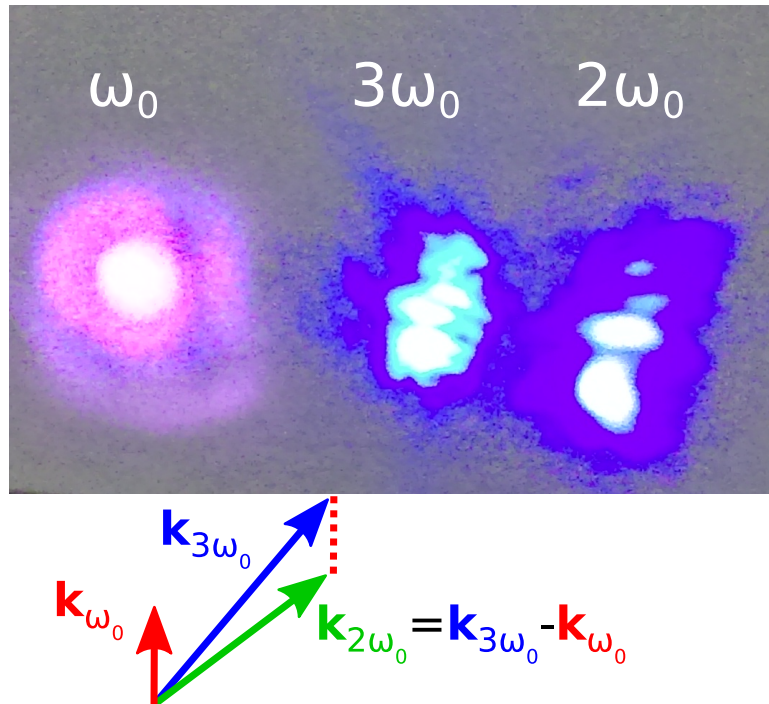


FIGURE 2.5 – Image des trois faisceaux divergents après le cristal de BBO. Les faisceaux UV ( $3\omega_0$ ) et IR ( $\omega_0$ ) sont synchronisés et donnent lieu à la génération d'un troisième faisceau à  $2\omega_0$ . Les vecteurs d'onde des trois faisceaux sont également représentés.

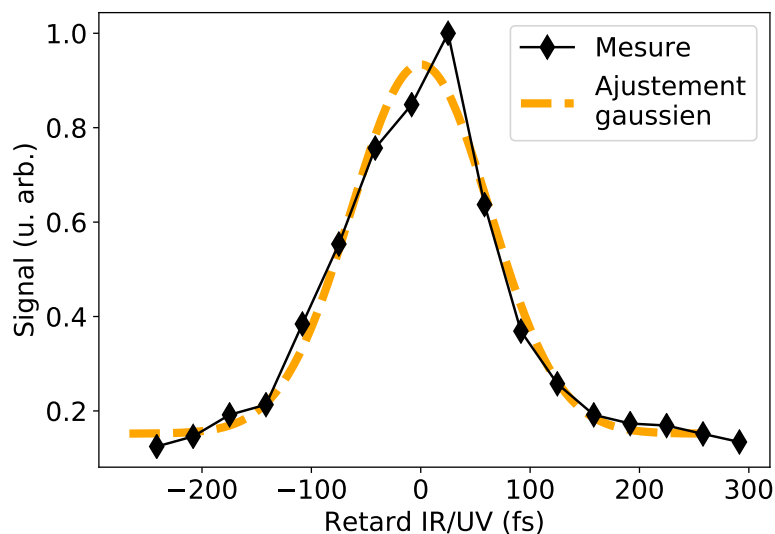


FIGURE 2.6 – Intégrale normalisée du spectre du signal à  $2\omega_0$  (de 380 à 434 nm) en fonction du retard IR-UV. Un ajustement gaussien est également tracé. Sa largeur à mi-hauteur est de 149 fs. L'origine de l'axe des retards est placée au centre de la gaussienne.

important de remarquer que ce n'est pas exactement cette valeur qui nous intéresse. En effet, c'est la durée au niveau du BBO qui importe et qu'il convient d'estimer. Entre la position de la mesure et celle du BBO se trouvent deux hublots (pour entrer et sortir du vide). Par ailleurs, en optimisant la compression pour les expériences, la dispersion introduite par le hublot d'entrée est en principe pré-compensée. On ne doit donc tenir compte que de la dispersion introduite par

le hublot de sortie. Ce dernier est une lame en UVFS de 4 mm d'épaisseur. La GVD de l'UVFS à 800 nm étant de  $36 \text{ fs}^2/\text{mm}$  ([refractiveIndex.Info](#)), cela ajoute une dispersion de  $144 \text{ fs}^2$  et allonge ainsi l'impulsion de 31 fs (supposée alors limitée par transformée de Fourier) à 33 fs environ. On obtient donc :

$$\tau_{\text{UV}} = \sqrt{149^2 - 33^2} = 145 \text{ fs} \quad (2.3)$$

On remarque que comme l'impulsion IR est bien plus courte que l'impulsion UV, elle se comporte presque comme une fonction delta dans la corrélation croisée. Ainsi la durée de l'impulsion UV est très proche de la durée de la corrélation croisée.

La valeur ainsi extraite correspond à la durée d'impulsion UV au niveau du BBO. Cependant, c'est plutôt la durée au niveau du MBES qui nous intéresse, plus courte car l'impulsion ne traverse pas le hublot de sortie introduisant une dispersion supplémentaire. Pour estimer cette durée, supposons une impulsion UV de durée limitée par transformée de Fourier en sortie de tripleur. Son spectre, large de 2 nm comme le montre la figure 2.4, permet d'en déduire une durée de 50 fs environ. Cette impulsion traverse un hublot puis une lentille avant d'être focalisée dans le MBES, auxquels s'ajoute le hublot de sortie pour la mesure de corrélation croisée au niveau du cristal de BBO. Ces trois optiques sont en UVFS et mesurent toutes 4 mm d'épaisseur. À 267 nm, la GVD de ce matériau est plus importante qu'à 800 nm et vaut  $196 \text{ fs}^2/\text{mm}$  ([refractiveIndex.Info](#)). L'impulsion en sortie de tripleur subit donc une dispersion de  $1570 \text{ fs}^2/\text{mm}$  au niveau du MBES et de  $2350 \text{ fs}^2/\text{mm}$  au niveau du BBO. On peut ainsi estimer sa durée à ces deux endroits : 100 fs et 140 fs respectivement. Cette dernière valeur est proche de celle mesurée par corrélation croisée (149 fs) et permet ainsi de valider le raisonnement suivi.

### 2.2.3.2 Au niveau du MBES

Afin de vérifier expérimentalement la valeur de 100 fs estimée au niveau du MBES, une mesure de corrélation croisée a été effectuée directement dans le MBES par ionisation multiphotonique dans le xénon. Les avantages du xénon sont les suivants :

- étant un atome, il possède moins d'états électroniques que l'iodométhane ce qui réduit le risque d'effectuer une transition résonante vers un état intermédiaire, venant potentiellement perturber la mesure de corrélation croisée ;
- il possède un potentiel d'ionisation proche de celui de l'iodométhane (dont les valeurs sont données plus loin), permettant d'effectuer la corrélation croisée aux mêmes intensités IR et UV que pour les expériences.

Les conditions expérimentales sont décrites dans la section 2.4 traitant des expériences de type ATI. Le xénon ( $I_p = 12,13 \text{ eV}$ ) est ionisé par absorption d'un photon UV et d'au moins cinq photons IR ( $(3 + 5)\hbar\omega_0 = 12,40 \text{ eV}$ ). L'intensité de chaque impulsion IR/UV étant réglée de façon à ce qu'elle ne puisse, seule, ioniser le xénon, les photoélectrons émis lorsqu'elles sont synchronisées constituent le signal de corrélation croisée. En intégrant le pic de photoélectrons correspondant à l'absorption d'un photon UV et de six photons IR (énergie cinétique de 1,75 eV), puis en étudiant l'évolution du signal en fonction du retard IR–UV, on obtient les points de la figure 2.7.

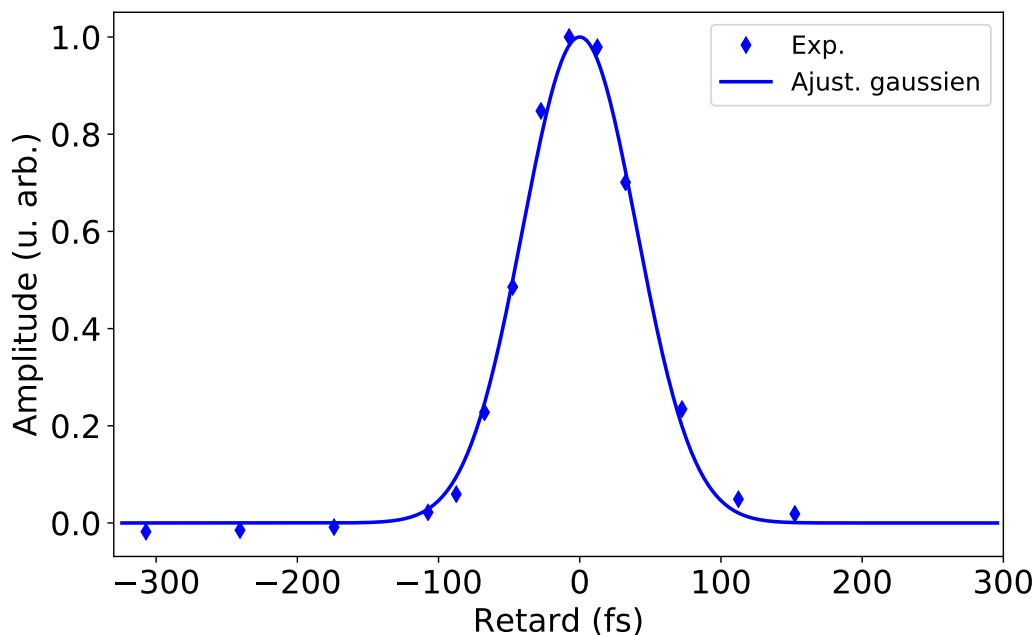


FIGURE 2.7 – Intégrale normalisée du signal du premier pic de photoélectrons en fonction du retard IR/UV. Un ajustement gaussien est également tracé. Sa largeur à mi-hauteur est de  $95 \pm 2$  fs. L'origine de l'axe des retards est placée au centre de la gaussienne.

Ces points expérimentaux sont ajustés par une fonction gaussienne comme précédemment. On note qu'ici six photons IR sont absorbés, rendant l'excitation IR effective plus courte que l'impulsion IR d'un facteur  $\sqrt{6}$ . On peut alors considérer que la largeur de la corrélation croisée est égale à celle de l'impulsion UV, ce qui était déjà pratiquement le cas au niveau du cristal de BBO. La largeur à mi-hauteur extraite vaut  $\tau_{UV}^{MBES} = 95 \pm 2$  fs et vient à nouveau confirmer la valeur estimée à partir des mesures effectuées avec le cristal de BBO.

### 2.2.4 Injection de $\text{CH}_3\text{I}$

L'iodométhane est liquide à température ambiante et ne peut donc être introduit dans le MBES de la même manière que les gaz rares. Cependant, son importante volatilité, favorisée par une température d'ébullition basse ( $42,5$  °C), permet de l'acheminer assez simplement jusqu'au MBES. Une fiole est remplie d'iodométhane et équipée d'un adaptateur verre/métal aboutissant à une connexion de type Swagelock, qui peut alors être raccordée à une ligne de gaz pour alimenter le MBES. Lorsque cette ligne est ouverte, la pression faible dans le spectromètre va aspirer la vapeur de  $\text{CH}_3\text{I}$  présente dans la fiole, qui est alors injectée dans le MBES comme un gaz normal. La fiole est placée dans une armoire ventilée non loin du spectromètre. Une photo en est montrée sur la figure 2.8.





FIGURE 2.8 – Photo de la fiole contenant l'iodométhane.

## 2.3 Étude par spectroscopie Auger

### 2.3.1 Objectifs

L'objectif de la première étude a été de suivre la dynamique de dissociation par spectroscopie Auger, schématisée sur la figure 2.9. Elle consiste à arracher un électron du niveau de cœur 4d de l'iode avec un photon XUV. Il s'ensuit alors un processus de relaxation Auger : un électron de valence vient combler ce trou de cœur et l'excédent d'énergie provoque l'éjection d'un second électron de valence, appelé électron Auger.

Ce processus faisant intervenir deux niveaux de valence de l'iodométhane, les spectres d'électrons Auger sont très sensibles à l'environnement chimique de l'iode et notamment au transfert de charge ayant lieu entre le fragment  $\text{CH}_3$  et l'ion  $\text{I}^{2+}$  au cours de la dissociation. Ce transfert de charge a été mis en évidence par [Erk et al. \(2014\)](#) puis [Rudenko et al. \(2017\)](#) et [Brauße et al. \(2018\)](#), qui ont utilisé des techniques de spectrométrie de masse, beaucoup moins sensibles que la spectroscopie Auger, notamment car ce sont les ions et non les électrons qui sont détectés. Ainsi, cela a motivé l'étude présentée ici, visant à résoudre plus finement ce transfert de charge grâce à la spectroscopie Auger.

Le but a été de suivre l'évolution du spectre d'électrons Auger en fonction du retard entre l'XUV (sonde) et l'UV (pompe). Pour de faibles retards, la molécule d'iodométhane n'a pas eu le temps de se dissocier et les spectres Auger ont alors un caractère moléculaire, d'allure généralement plus complexes et décalés en énergie par rapport aux spectres atomiques. Pour de grands retards, la dissociation a eu lieu et l'atome d'iode est isolé, donnant un spectre Auger purement atomique. Aux retards intermédiaires, une transition s'opère entre ces deux régimes.

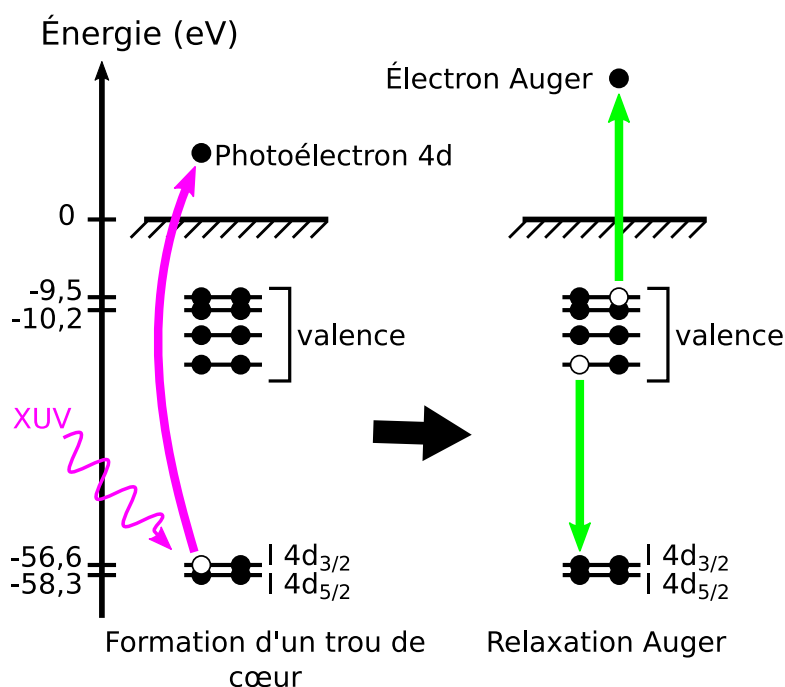


FIGURE 2.9 – Schéma proposé pour sonder l'iodométhane par spectroscopie Auger.

Il devient alors *a priori* possible de suivre l'évolution temporelle de l'environnement chimique de l'iode, qui varie très rapidement (sur une durée de l'ordre de 40 fs, comme l'indiquent [Brauß et al., 2018](#)) et notamment d'étudier le transfert de charge entre l'iode et le fragment méthyle pour des distances internucléaires variables, dont [Erk et al. \(2014\)](#) ont montré qu'il pouvait avoir lieu jusqu'à une distance C-I de vingt angströms.

Le besoin d'une bonne résolution temporelle justifie l'utilisation d'une source HHG, *a priori* plus stable et reproductible que les lasers à électrons libres. Par ailleurs, il a été montré que l'utilisation de sources HHG permettait de résoudre temporellement la dynamique de relaxation des niveaux électroniques impliqués dans les processus Auger, de l'ordre de quelques femtosecondes ([Drescher et al., 2002](#) ; [Shimizu et al., 2003](#)). Une caractéristique intéressante des électrons Auger est que leur énergie cinétique est indépendante de l'énergie du photon XUV incident. Autrement dit, toutes les harmoniques de l'impulsion vont pouvoir contribuer aux mêmes pics Auger pour finalement donner un spectre dont la structure spectrale est indépendante de la source lumineuse. Ce point marque une différence majeure avec les spectres de photoélectrons, pour lesquels chaque harmonique donne des électrons d'énergies différentes qui vont potentiellement se recouvrir pour donner finalement un spectre au moins aussi large que celui de la source lumineuse.

Au sein de l'iodométhane, les énergies de liaison du seuil 4d de l'iode sont de 56,6 et 58,3 eV, correspondant respectivement aux composantes spin-orbite 4d<sub>5/2</sub> et 4d<sub>3/2</sub> ([O'Sullivan, 1982](#)). Les électrons Auger formés ont quant à eux des énergies cinétiques entre 20 et 30 eV ([Holland et al., 2006](#)). Par ailleurs, une résonance de forme est également présente au dessus du seuil



$4d$  et augmente grandement la section efficace d'ionisation. Son maximum se situe autour de 90 eV (Lindle et al., 1984). En pratique, il faut pouvoir séparer les photoélectrons  $4d$  des électrons Auger, ce qui implique de ne pas dépasser une certaine énergie de photon XUV.

Par exemple, si l'on suppose une énergie de photon de 76 eV (harmonique 49 pour une longueur d'onde fondamentale de 800 nm), trois familles de pics vont composer le spectre d'électrons de  $\text{CH}_3\text{I}$  :

- les photoélectrons issus de la couche de valence, correspondant aux états  $^2E_{3/2}$  et  $^2E_{1/2}$  de l'ion  $\text{CH}_3\text{I}^+$  et d'énergies d'ionisation respectives de 9,54 et 10,17 eV. Ils ont donc des énergies cinétiques de 66,4 et 65,8 eV respectivement ;
- les électrons Auger, d'énergie cinétique entre 20 et 30 eV ;
- les photoélectrons issus de la couche  $4d$  de l'iode moléculaire, d'énergies cinétiques 19,4 et 17,7 eV.

On constate que pour que les pics  $4d$  soient clairement séparés des électrons Auger les moins énergétiques, l'énergie de photon ne doit pas dépasser 76 eV.

Les harmoniques sont générées dans le néon pour trois raisons :

- il possède une section efficace d'ionisation relativement plate, conférant un spectre harmonique très peu distordu ;
- son potentiel d'ionisation assez élevé, de 21,56 eV, donne une coupure du peigne harmonique haute en énergie (plus haute que dans le xénon, le krypton ou l'argon), résultant en un spectre harmonique couvrant effectivement les énergies de photon souhaitées ;
- son efficacité de génération est supérieure à celle de l'hélium, les harmoniques obtenues sont donc plus intenses et le signal de photoélectrons/électrons Auger dans le MBES est en conséquence plus important que dans l'hélium.

Le processus de génération d'harmoniques est alors optimisé pour maximiser l'intensité des harmoniques d'énergie de photon dans la gamme 60–80 eV, principalement au moyen d'un diaphragme placé avant la lentille de génération et en contrôlant en temps réel le profil spatio-spectral des harmoniques mesuré grâce au spectromètre XUV. Pour se débarrasser des harmoniques basses, d'énergies de photon inférieures à 60 eV environ, un filtre en zirconium d'épaisseur 0,2  $\mu\text{m}$  est utilisé. Sa courbe de transmission est montrée sur la figure 1.10 (page 30). Un second filtre, en aluminium et de même épaisseur, est ajouté pour couper la partie du spectre trop élevée en énergie (supérieure à 76 eV, comme indiqué ci-dessus), pour ne laisser finalement qu'une fenêtre entre 60 eV (limite basse du filtre Zr) et 73 eV (limite haute du filtre Al). Cette combinaison de filtres présente cependant l'inconvénient de réduire notablement l'intensité du signal harmonique transmis. En se basant sur la figure 1.10, l'utilisation combinée de filtres en aluminium et zirconium réduit le signal harmonique au moins d'un facteur 10 dans la bande 60–73 eV.

### 2.3.2 Xénon

Pour effectuer les premières mesures de spectres Auger, le xénon a été utilisé comme référence. Il présente de nombreux avantages :

- sa configuration électronique est proche de celle de l'iode atomique. Ainsi, la position de ses seuils  $4d$  est comparable à ceux de l'iodométhane. Le spectre Auger  $N_{4,5}OO$  (Werme et al., 1972) du xénon est également analogue à celui de l'iodométhane (Holland et al., 2006) dans cette gamme d'énergie ;
- le niveau de signal Auger est plus important que dans l'iodométhane, ce qui est pratique dans les phases d'optimisation de la détection du MBES ;
- la spectroscopie du xénon est bien connue et il est possible de calibrer avec précision le MBES en énergie grâce aux pics Auger dont les positions en énergie sont tabulées (voir par exemple Carroll et al., 2002).

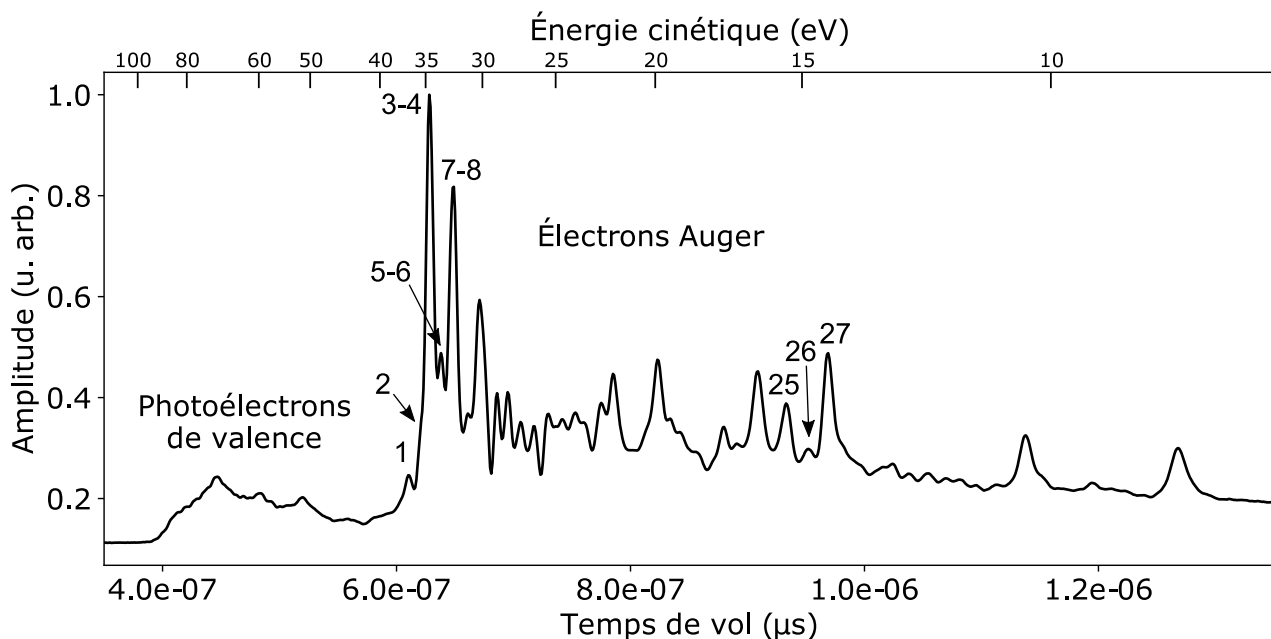


FIGURE 2.10 – Spectre d'électrons du xénon. On observe les photoélectrons de valence pour des temps de vol inférieurs à 600 ns environ et le spectre Auger  $N_{4,5}OO$  aux temps de vol supérieurs à cette valeur. Aucun potentiel retardateur n'a été appliqué. La numérotation des pics est la même que celle de Carroll et al. (2002). Seuls les pics discutés dans le texte sont numérotés.

Un spectre d'électrons obtenu dans le xénon est montré figure 2.10. On observe les photoélectrons de valence pour des temps de vol inférieurs à 600 ns environ et le spectre Auger  $N_{4,5}OO$  aux temps de vol supérieurs à cette valeur. Les photoélectrons  $4d$  ne sont pas clairement visibles sur cette figure, probablement en raison de leur faible signal par rapport au signal Auger. La qualité de ce spectre permet de démontrer la viabilité des sources harmoniques en spectroscopie Auger.

À partir de ce spectre, il est également possible d'estimer la résolution en énergie du MBES, la largeur des pics Auger ayant l'avantage d'être indépendante de la largeur des pics harmoniques. On utilise ici une numérotation des pics identique à celle de Carroll et al. (2002). Vers 35 eV d'énergie cinétique, les pics 3 et 4, normalement séparés de 240 meV, sont confondus. Il en est de même des pics 5 et 6 d'une part et 7 et 8 d'autre part, séparés respectivement de 210 meV et 380 meV. Le pic 2 apparaît comme un épaulement du groupe 3-4 et est séparé de ce dernier de 760 meV. Par ailleurs, les groupes 3-4, 5-6 et 7-8, séparés chacun de 1,1 eV environ, sont clai-

rement séparés. On peut donc estimer que la résolution absolue  $\Delta E$  est de l'ordre de 1 eV, ce qui donne une résolution  $\Delta E/E$  de l'ordre de 3 % à 35 eV. À 15 eV, les pics 25, 26 et 27, respectivement séparés de 0,57 eV et 0,53 eV, sont clairement résolus. En estimant  $\Delta E$  à 0,5 eV on obtient donc une résolution  $\Delta E/E$  de l'ordre de 3 % également. En première approximation, on peut donc considérer que la résolution du MBES se situe autour de 3 % sur la gamme spectrale 15–35 eV. On note cependant qu'en pratique, pour améliorer la résolution, un potentiel retardateur est appliqué au MBES (voir la section 1.5.5). De cette manière, la résolution du spectromètre a pu également être estimée à une valeur  $\Delta E/E$  proche de 2 % dans la gamme spectrale 5–15 eV.

### 2.3.3 Iodométhane

Une fois le MBES calibré et sa détection optimisée à l'aide de ces premières mesures, c'est l'iodométhane qui a été introduit dans le MBES. Un spectre d'électrons complet est présenté figure 2.11. Comme prévu, il se décompose en trois parties :

- les photoélectrons de valence aux temps de vols inférieurs à 600 ns environ, d'énergies cinétiques entre 50 et 60 eV environ;
- les électrons Auger qui nous intéressent, situés autour de 700 ns et d'énergies cinétiques centrées vers 30 eV. Le spectre Auger de l'iodométhane est plus étroit que celui du xénon mais est situé dans la même gamme d'énergie;
- les électrons 4*d* de l'iode aux temps de vols supérieurs à 750 ns environ, d'énergies cinétiques inférieures à 25 eV.

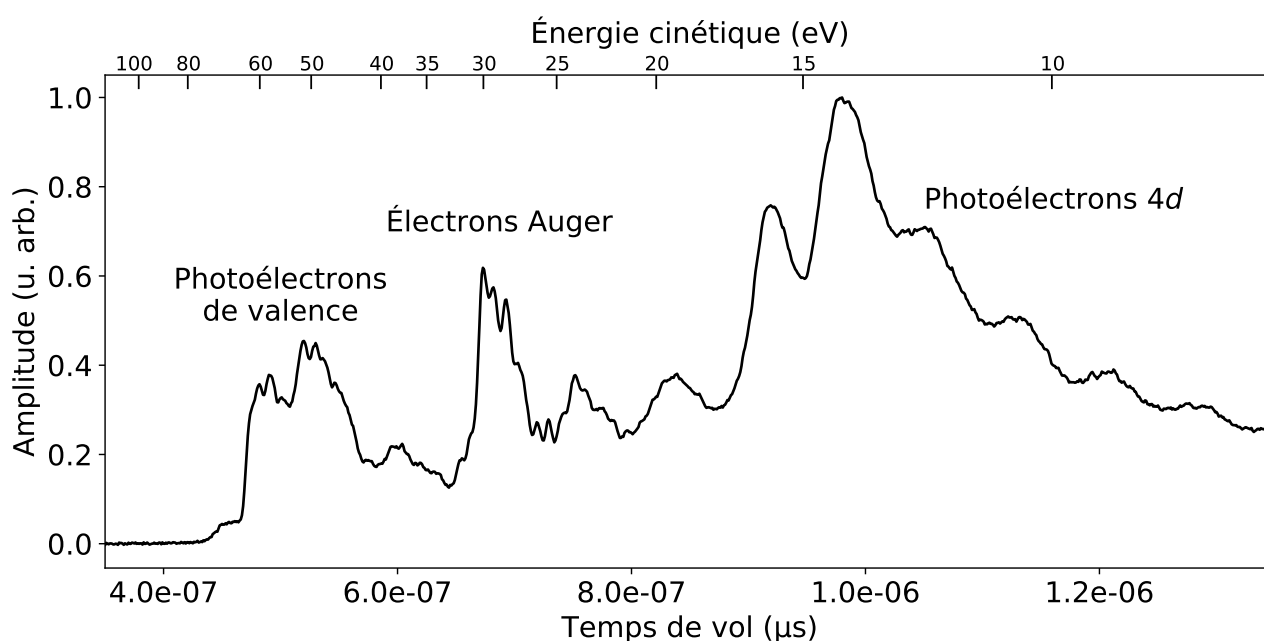


FIGURE 2.11 – Spectre d'électrons de l'iodométhane. Il se décompose en trois parties : photoélectrons de valence, électrons Auger et photoélectrons 4*d*. Aucun potentiel retardateur n'est appliqué.

Pour résoudre au mieux le spectre Auger et se débarrasser du signal important des photoélectrons 4*d*, un potentiel retardateur de 20 V est appliqué. Le spectre Auger ainsi mesuré est tracé en vert sur la figure 2.13. Il reproduit bien le spectre obtenu sur synchrotron par [Holland](#)

et al. (2006) à une énergie de photon de 120 eV. Les pics y sont numérotés de la même manière. Il y a un bon accord également avec des mesures récentes effectuées par Pascal Lablanquie (LCPMR) et collègues sur le synchrotron UVSOR à l'*Institute for Molecular Science* (Okazaki, Japon) à une énergie de photon de 101 eV (voir figure 2.12).

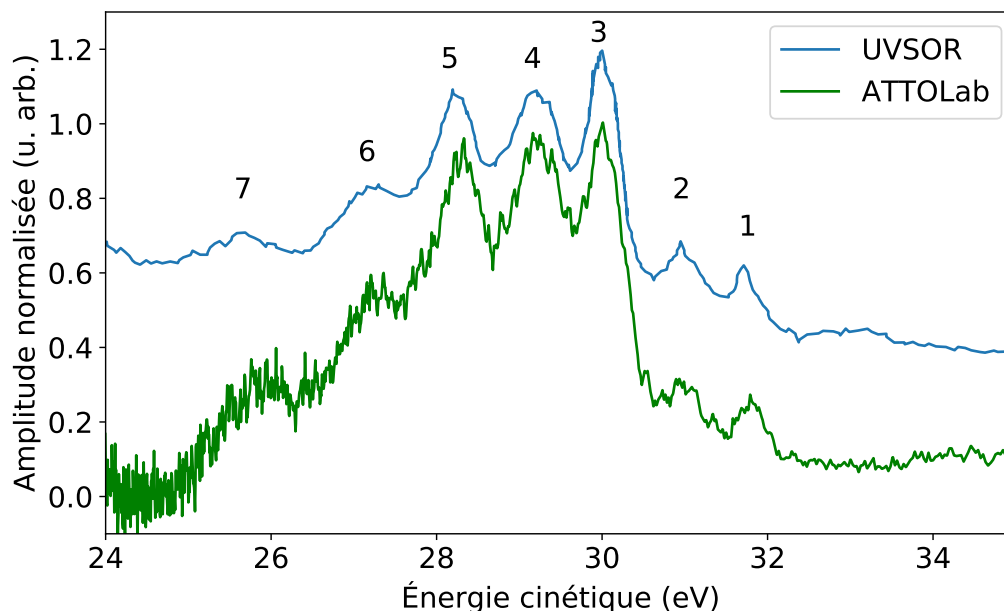


FIGURE 2.12 – Comparaison des spectres Auger de l'iodométhane mesurés au synchrotron UVSOR à une énergie de photon de 101 eV (courbe bleue) et sur ATTOLab avec une source harmonique d'énergies de photon 60–73 eV (courbe verte) avec un potentiel retard de 20 V. La numérotation des pics est la même que celle de [Holland et al. \(2006\)](#).

Les spectres montrés jusqu'ici ont été mesurés sans l'impulsion UV à 267 nm. Cette dernière est alors ajoutée et le signal Auger est mesuré en fonction du retard entre XUV et UV. Malheureusement, très peu de changements sont visibles dans les spectres quelle que soit la valeur du retard. Ceci est illustré sur la figure 2.13 qui permet de comparer le spectre sans UV, en vert, avec des spectres avec UV pour des valeurs de retard extrêmes, positive (l'impulsion XUV arrive après la pompe UV) en rouge ou négative en bleu. On note cependant que l'amplitude de ces trois courbes n'a pas été normalisée, leur superposition est donc réelle et témoigne de la stabilité des mesures effectuées. Dans le cas de la courbe rouge, le retard introduit  $\tau = +1$  ps est largement suffisant pour dissocier la molécule et l'on peut alors considérer que toutes les molécules ayant absorbé un photon UV ont été dissociées.

Étant donné que ces molécules ne constituent qu'une faible fraction de la population totale, il est prévu que les modifications éventuelles du spectre Auger soient minimales. Pour maximiser le nombre de molécules dissociées, nous avons augmenté l'énergie des impulsions UV de pompe jusqu'à 15  $\mu$ J environ, induisant l'apparition de pics ATI. Pour des énergies plus élevées, le signal ATI devient trop important pour mesurer le spectre Auger correctement.

Le spectre Auger théorique d'un atome d'iode isolé est également tracé sur la figure 2.13 (courbe noire, échelle verticale arbitraire). Il a été calculé par l'étudiant en thèse Nacer Boudjemia dans le groupe de Marc Simon (LCPMR). On observe que les pics Auger atomiques sont plus fins

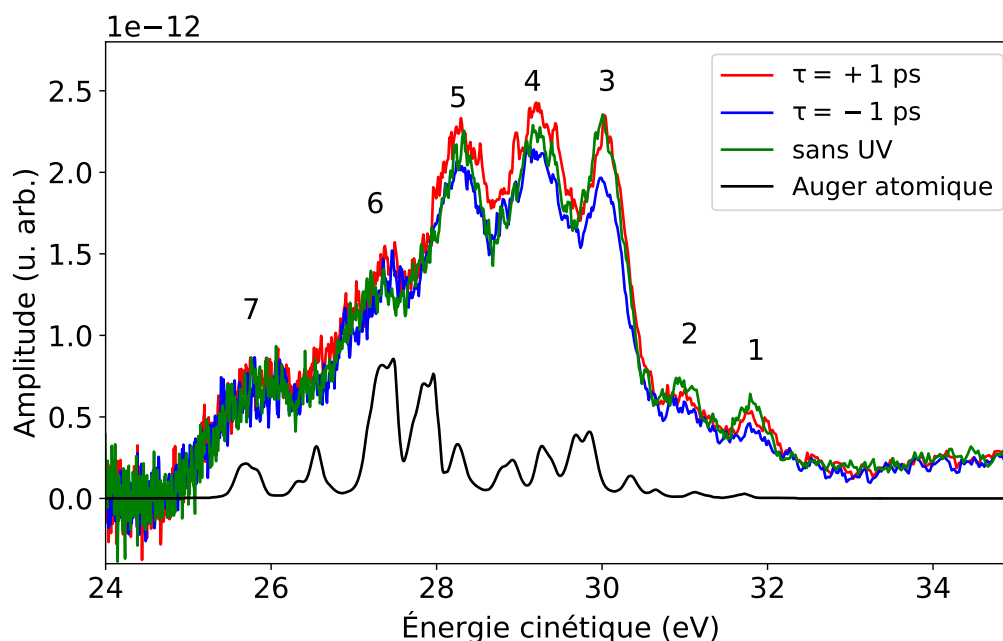


FIGURE 2.13 – Comparaison des spectres Auger de l'iodométhane sans UV (vert), avec UV arrivant 1 ps avant l'XUV (rouge) et 1 ps après (bleu). La numérotation des pics est la même que celle de [Holland et al. \(2006\)](#). L'amplitude des spectres n'est pas normalisée. Un potentiel retardateur de 20 V est appliqué et chaque spectre résulte d'une acquisition de cinq minutes. L'énergie des impulsions UV est d'environ 15  $\mu$ J. Le spectre Auger théorique de l'iode atomique est également tracé en noir (échelle verticale arbitraire).

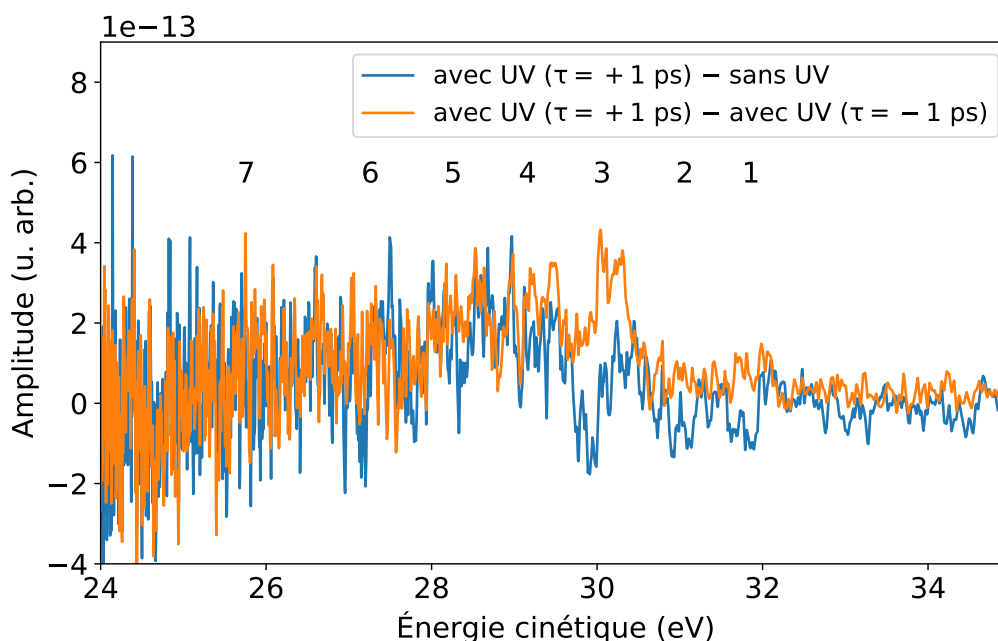


FIGURE 2.14 – Différence entre les spectres avec UV ( $\tau = +1$  ps) et sans UV (courbe bleue) et entre les spectres avec UV ( $\tau = +1$  ps) et avec UV ( $\tau = -1$  ps). La positions des pics est reportée de la même manière que sur la figure 2.13.

et situés dans la même région spectrale que les pics Auger moléculaires, d'où une difficulté supplémentaire pour les observer. Pour mettre en valeur les éventuels changements d'un spectre à

l'autre, la différence entre les courbes rouge ( $\tau = +1$  ps) et verte (sans UV) de la figure 2.13 est effectuée et tracée en bleu sur la figure 2.14. La différence entre les courbes rouge ( $\tau = +1$  ps) et bleue ( $\tau = -1$  ps) est également tracée en orange. Dans les deux cas, une structure semble apparaître au niveau du pic 3, tantôt négative, tantôt positive. La courbe bleue est également négative au niveau des pics 1 et 2. Au niveau des pics 4, 5 et 6, les deux courbes sont légèrement positives.

### 2.3.4 Conclusion et perspectives pour la spectroscopie Auger

Il est difficile de dégager des structures claires sur la figure 2.14 et en conséquence de mettre en évidence une quelconque évolution des spectres Auger en fonction du retard entre XUV et UV. Pour cette raison, des comparaisons de spectres n'ont pas été tentées pour des valeurs de retard intermédiaires. À l'origine de cette difficulté peuvent être les fluctuations de la source harmonique. Cette dernière étant basée sur des processus fortement non linéaires, d'infimes fluctuations de l'intensité du laser fondamental peuvent avoir un impact visible sur les intensités harmoniques. Ces fluctuations sont lissées en moyennant sur un grand nombre de tirs, mais finissent vraisemblablement par être limitantes lorsque l'on tente de détecter de faibles variations comme c'est le cas ici. De plus, la nécessité d'accumuler du signal pendant un temps relativement long ( $\sim 20$  min) en raison du signal Auger assez peu intense n'améliore pas les choses.

Pour remédier à ce dernier point, il serait souhaitable dans un premier temps d'avoir un nombre de photons XUV par impulsion plus important. Une manière d'y arriver est de changer la distance focale de la lentille de génération et d'opter pour une valeur plus grande (par exemple de 2 m comme celle utilisée dans le chapitre 4). Un signal XUV plus important permettrait ainsi de moyenner les spectres enregistrés dans le MBES pendant un temps plus court, réduisant ainsi l'impact des fluctuations ayant lieu à l'échelle de la minute. Dans un second temps, pour tenter de réduire l'impact des fluctuations plus rapides, l'idéal serait d'installer un obturateur à 500 Hz venant bloquer une impulsion UV sur deux (en anglais *chopper*). La différence tir à tir entre les spectres monocoups avec et sans UV pourrait alors être effectuée directement et c'est cette différence qui serait alors moyennée, permettant *a priori* de distinguer des variations plus fines qu'une différence de deux moyennes prises successivement.

## 2.4 Étude par ATI

Afin de compléter les résultats précédents que l'on peut considérer comme préliminaires ainsi que de proposer une autre approche expérimentale, une seconde étude a été effectuée en sondant la molécule d'iodométhane par ionisation au-dessus du seuil (ATI) en utilisant directement l'impulsion laser fondamentale. Ce schéma présente deux avantages notables :

- le système est sondé par absorption de plusieurs photons qui est un processus non linéaire, ainsi la durée effective de la sonde se trouve être plus courte que celle de l'impulsion laser initiale et augmente de fait sa résolution temporelle;
- si l'intensité des impulsions pompe et sonde est judicieusement choisie, il est possible de photoioniser uniquement les molécules ayant été préalablement photoexcitées par l'impulsion UV. Ainsi, le signal mesuré ne présente pas de fond continu (*background free*) et

reflète directement la population de molécules photoexcitées. Ceci est un point fort vis à vis de l'expérience précédente, car les mesures sont en principe moins sensibles aux fluctuations de la source lumineuse.

Il présente cependant des inconvénients, notamment :

- la sensibilité à des résonances intermédiaires en raison du caractère multiphotonique du processus de sonde. En conséquence, les dynamiques de plusieurs états électroniques peuvent être encodées dans le signal ATI mesuré donc plus difficile à analyser ;
- l'ionisation multiphotonique ne permet de sonder l'état excité que dans une fenêtre de détection réduite à une probabilité d'ionisation élevée, ce qui la rend moins générale que, par exemple, l'ionisation à un photon XUV.

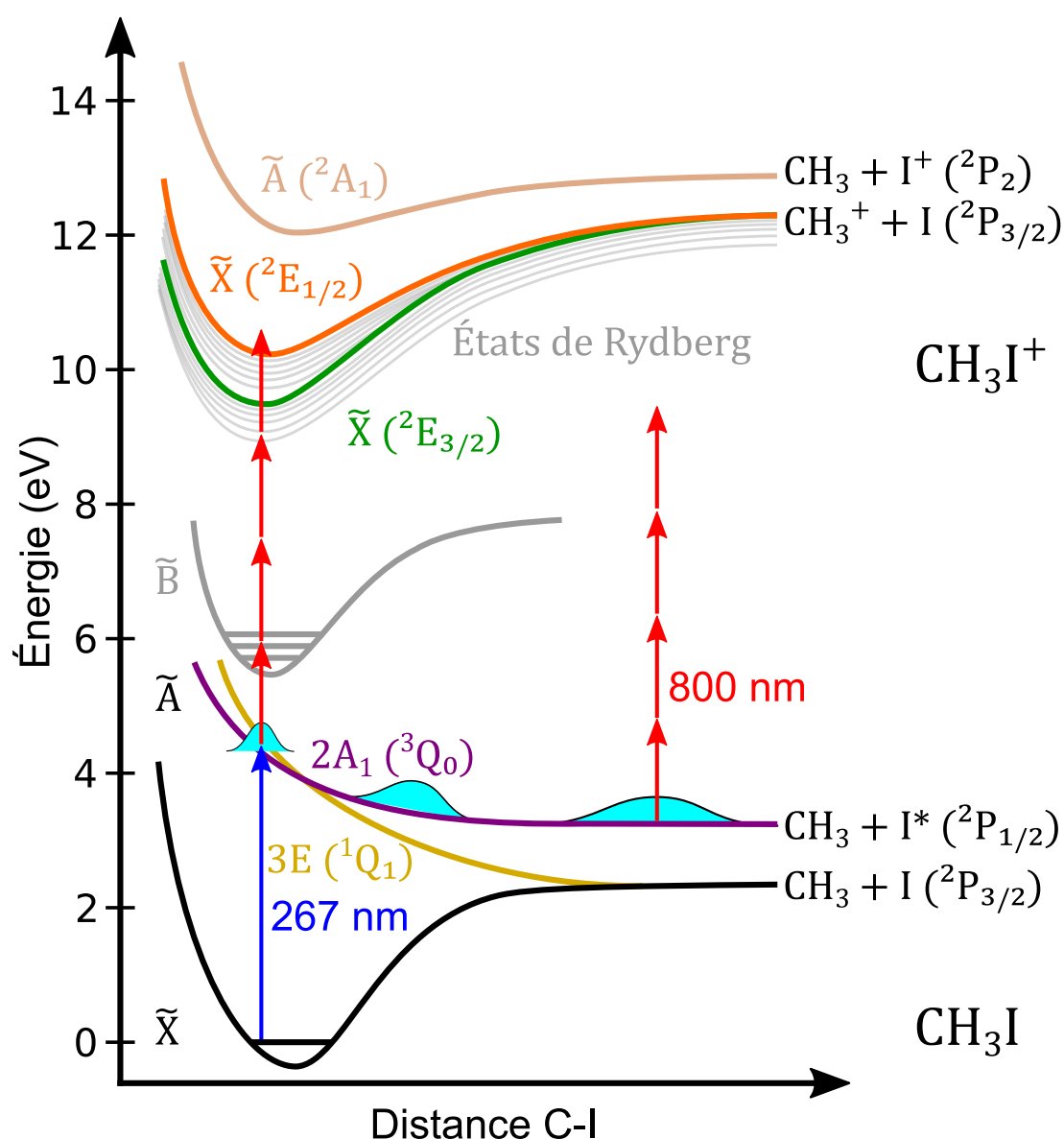


FIGURE 2.15 – Schéma qualitatif des niveaux d'énergie de  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{CH}_3\text{I}^+$  discutés dans cette section ainsi que représentation des processus multi-photoniques mis en jeu. L'évolution du paquet d'ondes électronique conduisant à la dissociation par le canal  $^3Q_0$  est également schématisée par des paquets d'ondes cyan.



La figure 2.15 représente les niveaux d'énergies de la molécule  $\text{CH}_3\text{I}$  et de l'ion  $\text{CH}_3\text{I}^+$  qui seront discutés dans ce qui suit. Le schéma expérimental, en terme de nombre de photons, est également représenté. L'absorption d'un photon à 267 nm va peupler majoritairement l'état  $^3Q_0$  et conduire principalement à la formation des fragments  $\text{CH}_3$  et  $\text{I}^*$  ( $^2P_{1/2}$ ). Ceci est représenté sur la figure 2.15 au moyen d'un paquet d'ondes schématique de couleur cyan évoluant sur la courbe  $2A_1$  ( $^3Q_0$ ). Ensuite, l'impulsion IR fondamentale (à 800 nm) va sonder la molécule excitée par ionisation multi-photonique non résonante. À nouveau, l'ion  $\text{CH}_3\text{I}^+$  possède un état fondamental dédoublé par couplage spin-orbite, situé à 9,54 et 10,17 eV au-dessus de l'état fondamental  $\tilde{X}$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  et correspondant respectivement aux niveaux  $\tilde{X}^*(^2E_{3/2})$  et  $\tilde{X}^*(^2E_{1/2})$ . Pour atteindre ces niveaux, quatre photons infrarouges sont nécessaires en plus du photon UV, comme représenté sur la figure 2.15, libérant des électrons d'énergies 1,31 et 0,68 eV respectivement. Sans impulsion UV, sept photons sont nécessaires pour ioniser la molécule non dissociée mais également pour ioniser les fragments  $\text{CH}_3$  ( $I_p = 9,84$  eV),  $\text{I}$  ( $I_p = 10,45$  eV) ou  $\text{I}^*$  ( $I_p = 9,51$  eV) majoritairement formés à la fin du processus de dissociation. Ainsi, si l'intensité de l'impulsion IR est maintenue sous le seuil de transition à sept photons, le signal de photoélectrons mesuré provient en principe uniquement de molécules d'iodométhane en train de se dissocier.

Ces expériences sont dans la lignée de celles menées par Durá et al. (2009) ainsi que Wang et al. (2009). Plusieurs points permettent de les rapprocher, ou au contraire de les différencier :

- comme pour Durá et al. (2009) le système est pompé dans l'état  $A$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ , alors que Wang et al. (2009) étudient son excitation dans l'état  $B$  ;
- comme pour Wang et al. (2009) ce sont les photoélectrons qui sont mesurés, contrairement à Durá et al. (2009) qui détectent des ions fragments. Ceci est une différence majeure car les photoélectrons constituent une sonde instantanée et directe de l'état électronique de la molécule excitée, tandis que les ions fragments contiennent une contribution supplémentaire due à leur relaxation le long du potentiel moléculaire. Il s'agit donc de deux façons complémentaires de sonder la dissociation ;
- les spectres sont mesurés ici avec un MBES et avec un VMIS par Durá et al. (2009) et Wang et al. (2009), permettant à ces derniers de résoudre la distribution angulaire des photo-fragments et photoélectrons respectivement, donnant accès aux paramètres d'anisotropie de l'émission ainsi qu'à la symétrie des états étudiés (Wang et al., 2009) ;
- Notons enfin des différences sur les durées d'impulsions pompe et sonde et donc sur la résolution temporelle des dispositifs utilisés. La durée de corrélation croisée des impulsions est de 210 fs pour Durá et al. (2009), 95 fs ici et 50 fs pour Wang et al. (2009). En particulier, la durée de l'impulsion IR est de 80 fs pour Durá et al. (2009), 45 fs pour Wang et al. (2009) et 33 fs ici.

Un spectre typique mesuré lorsque les impulsions UV et IR sont synchronisées est présenté figure 2.16. Il se décompose en trois groupes, numérotés 1, 2 et 3, qui sont des répliques séparées d'une énergie de photon IR (1,55 eV) et correspondent à des photoélectrons issus de l'absorption d'un photon UV et de 4, 5 et 6 photons IR respectivement. Chaque groupe se décompose en trois pics. Pour le groupe 2 (groupe complet de plus basse énergie), leur énergie cinétique est respectivement de 2,22, 2,69 et 2,90 eV. Les premier et troisième pics correspondent à la formation du



doublet spin-orbite de l'ion  $\text{CH}_3\text{I}^+$  et sont annotés  $\tilde{X}(^2E_{1/2})$  et  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$ , respectivement colorés en orange et en vert. Pour le groupe 2, ils sont attendus à des énergies de  $(3+5) \times 1,55 - 10,17 = 2,23$  eV et  $(3+5) \times 1,55 - 9,54 = 2,86$  eV respectivement, ce qui est en très bon accord avec les pics mesurés.

Le pic du milieu, coloré en gris et noté  $R$ , n'a pas été clairement identifié. Son énergie cinétique ne correspond pas à la formation de l'état excité  $\tilde{A}(^2A_1)$  de l'ion  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , dont le seuil d'ionisation est proche de 12 eV (même en considérant un photon IR supplémentaire par rapport aux deux autres pics du groupe).

En s'appuyant sur les travaux de Wang et al. (2009), il est possible d'émettre une hypothèse quant à son origine. Après excitation dans la bande  $\tilde{A}$ , il y a relaxation du paquet d'ondes nucléaire, centré en  $R_{\text{C-I}}(t)$  à l'instant  $t$ . Le potentiel d'ionisation effectif varie également au cours du temps car l'état  $\tilde{A}$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  et les états  $\tilde{X}(^2E_{1/2})$  ou  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$  de  $\text{CH}_3\text{I}^+$  n'évoluent pas de la même manière avec la distance  $R_{\text{C-I}}(t)$ . Il en est de même pour les autres états excités de  $\text{CH}_3\text{I}$ . On peut alors imaginer qu'à un instant  $t_0$ , la configuration des niveaux d'énergies soit telle qu'une transitions à deux ou trois photons IR devienne résonante avec un état de Rydberg de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Dans ce cas, la probabilité d'ionisation augmente considérablement par rapport à un cas non résonant et fait apparaître deux pics de photoélectrons supplémentaires (en raison du dédoublement spin-orbite) à des énergies différentes de celles des pics principaux. On note cependant que dans notre cas, un seul pic est clairement visible.

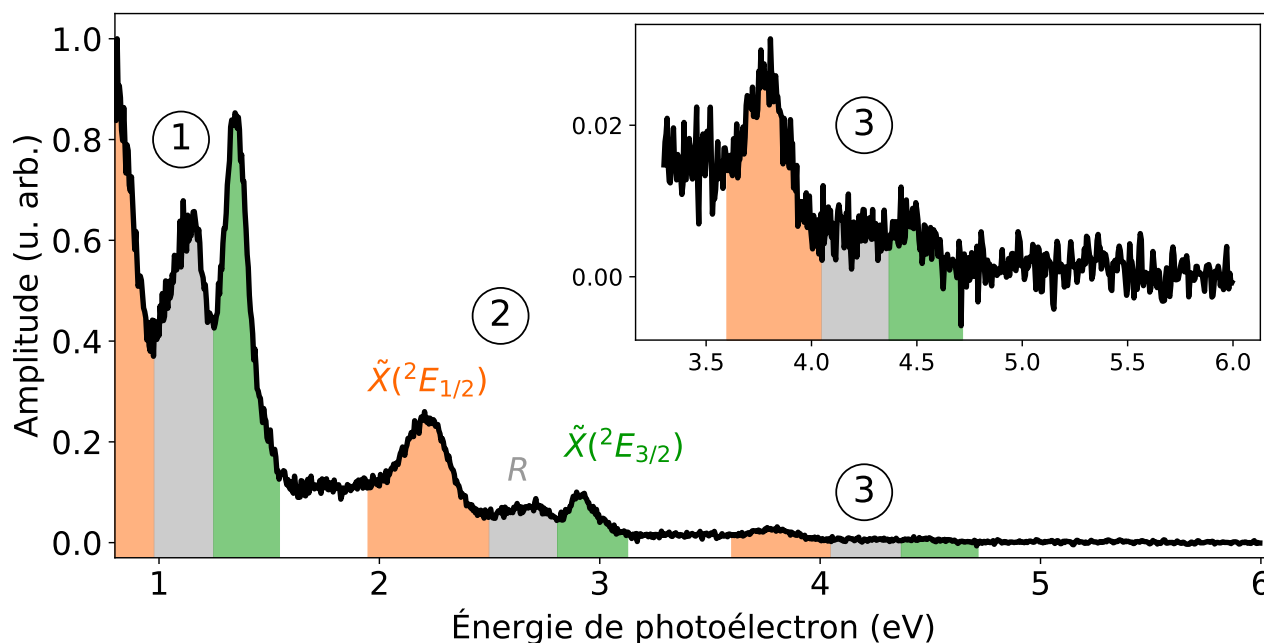


FIGURE 2.16 – Spectre ATI typique obtenu lorsque les impulsions UV et IR sont synchronisées. Les groupes notés 1, 2 et 3 correspondent à l'absorption d'un photon UV et de 4, 5 et 6 photons IR respectivement. Le panneau en haut à droite est un agrandissement du groupe noté 3, situé entre 3,5 et 5 eV environ.

### 2.4.1 Évolution du signal avec les intensités UV et IR

Afin de vérifier que le schéma de photons correspond bien à celui souhaité et notamment qu'un seul photon UV est absorbé, l'intégrale des pics de photoélectrons du groupe 2 (groupe complet dont le signal est le plus grand) à la synchronisation IR–UV est étudiée en fonction de l'énergie des impulsions UV d'une part et IR d'autre part. Les résultats sont présentés sur la figure 2.17. Dans le cas de l'UV (panneau (a)), on constate une dépendance linéaire qui confirme qu'un seul photon UV est absorbé dans la gamme d'énergie d'impulsion considérée.

Dans le cas de l'IR (panneau (b)), la dépendance est clairement non linéaire, mais il est difficile d'estimer la loi de puissance correspondante, donc le nombre de photons simultanément absorbés, en raison du faible nombre de mesures effectuées. Un ajustement cubique est effectué et représenté sur cette figure en guise d'illustration. Notons cependant que la loi de puissance attendue ne devrait pas être la même pour tout le spectre puisque les groupes 1, 2 et 3 résultent de l'absorption d'un nombre différent de photons IR. L'évolution du signal des groupes individuels a été étudiée, mais à nouveau sans pouvoir discerner clairement la loi de puissance qui leur est associée en raison du faible nombre de mesures.

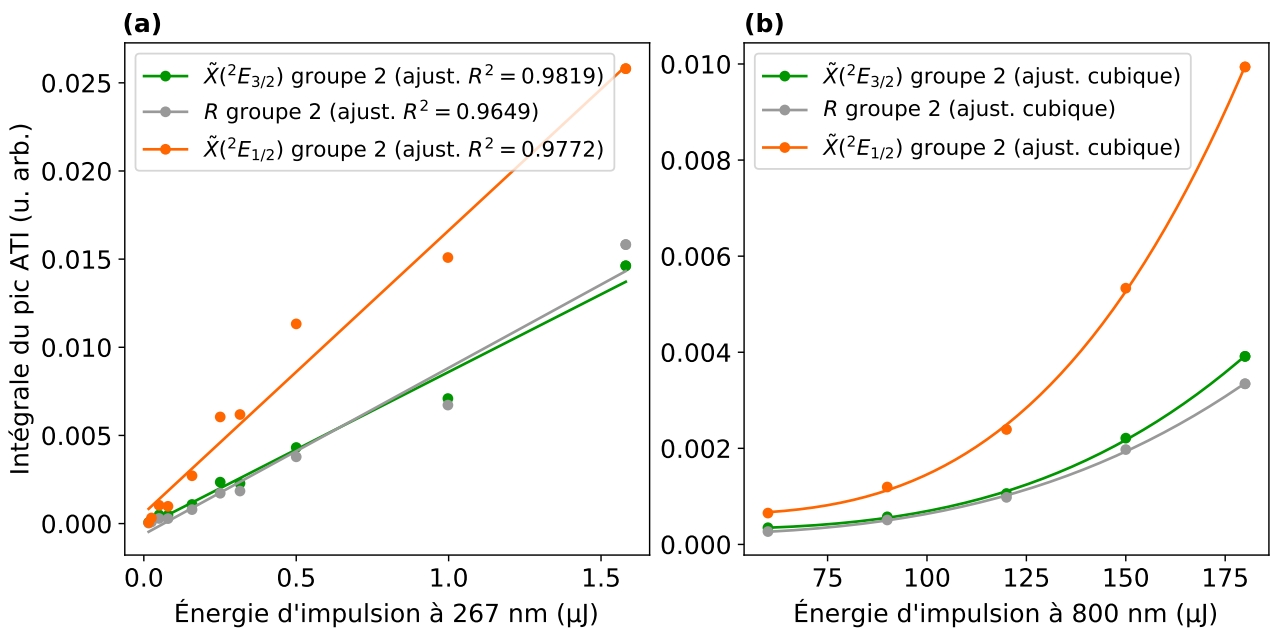


FIGURE 2.17 – Intégrale des trois pics du groupe 2 en fonction (a) de l'énergie de l'impulsion à 267 nm, pour des impulsions à 800 nm de 40 μJ d'énergie, qui révèle une tendance linéaire et implique des transitions à un seul photon UV, (b) de l'énergie de l'impulsion à 800 nm, pour des impulsions à 267 nm de 0,5 μJ d'énergie environ, ajustée par une fonction cubique. Dans les deux cas et pour tous les points, les impulsions IR et UV sont synchronisées.

### 2.4.2 Estimation des intensités UV et IR

On se place à présent à des énergies par impulsion de 0,4 μJ pour l'UV et de 40 μJ pour l'IR. L'intensité des impulsions UV a été estimée par la relation :

$$I = \frac{E}{S \times \tau}, \quad (2.4)$$

où  $I$  est l'intensité de l'impulsion,  $E$  son énergie,  $\tau$  sa durée et  $S$  la taille de sa tache focale. Cette dernière a été évaluée en insérant une lame dans le faisceau au niveau du foyer et en mesurant l'amplitude du signal lumineux transmis. L'évolution du signal avec la position de la lame donne les points de la figure 2.18. On essaie ensuite d'en déduire la largeur de la tache focale. Pour cela, on suppose que le profil spatial transverse  $P$  (normalisé) du faisceau est gaussien et s'écrit, selon la direction  $x$  :

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \times e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.5)$$

avec  $x_0$  son centre et  $\sigma$  son écart-type, grandeur qui nous intéresse ici. Il est alors possible de modéliser le signal mesuré  $M(x_{\text{lame}})$  pour une position  $x_{\text{lame}}$  de la lame par :

$$M(x_{\text{lame}}) = \int_{-\infty}^{x_{\text{lame}}} dx P(x) \quad (2.6)$$

qui après réécriture devient :

$$M(x_{\text{lame}}) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x_{\text{lame}} - x_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right]. \quad (2.7)$$

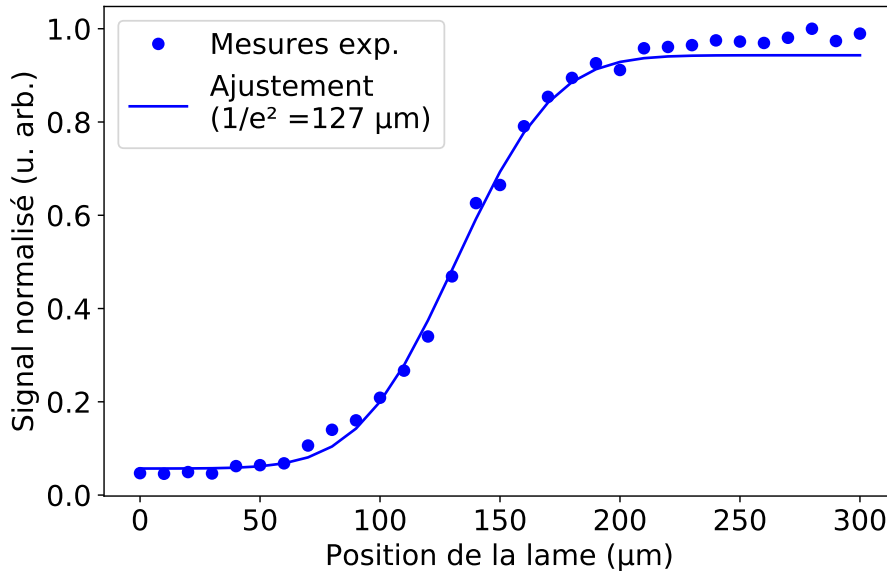


FIGURE 2.18 – Signal transmis en fonction de la position de la lame. Les points correspondent aux mesures expérimentales et sont ajustés par la fonction de l'équation 2.7. Les paramètres d'ajustement sont  $x_0 = 132 \mu\text{m}$  et  $\sigma = 32 \mu\text{m}$  soit une largeur à  $1/e^2$  de  $127 \mu\text{m}$ .

Cette fonction est ajustée aux points expérimentaux et donne la courbe de la figure 2.18. La valeur des paramètres est alors  $x_0 = 132 \mu\text{m}$  et  $\sigma = 32 \mu\text{m}$ . Si l'on suppose que la tache focale est circulaire, autrement dit que le profil spatial est le même selon  $y$ , on en déduit le diamètre à  $1/e^2$  du faisceau

$$d = 4\sigma = 127 \mu\text{m}. \quad (2.8)$$

On calcule ensuite  $S = \pi d^2/4$  puis on en déduit

$$I_{\text{UV}} = 0,03 \text{ TW/cm}^2 \quad (2.9)$$

L'intensité des impulsions IR a été évaluée par une autre méthode, consistant à mesurer le décalage pondéromoteur induit par le champ IR sur les spectres de photoélectrons. Pour des impulsions d'énergie  $40 \mu\text{J}$ , ce décalage a été estimé à  $0,1 \text{ eV}$ , ce qui d'après l'équation 1.9 correspond à une intensité

$$I_{\text{IR}} = 1,7 \text{ TW/cm}^2. \quad (2.10)$$

On note que cette approche ne peut être appliquée aux impulsions UV car leur intensité est deux ordres de grandeurs inférieure à celle de l'IR, rendant tout décalage pondéromoteur indécélable dans les spectres de photoélectrons. À une intensité plus faible s'ajoute par ailleurs une longueur d'onde plus courte, réduisant davantage l'effet pondéromoteur du champ UV (voir équation 1.9).

## 2.4.3 Évolution temporelle

### 2.4.3.1 Intégrale du signal

On étudie à présent l'évolution du signal ATI en fonction du retard entre IR et UV. Les énergies d'impulsion sont les mêmes que dans la section précédente. L'intégrale de chaque pic des groupes 1 et 2 est tracée en fonction du retard sur la figure 2.19. On constate la même évolution temporelle pour tous les pics des groupes 1 et 2. Le profil des courbes est asymétrique : la montée du signal ressemble à la corrélation croisée des deux impulsions (voir figure 2.7), puis la décroissance est plus longue, d'allure exponentielle.

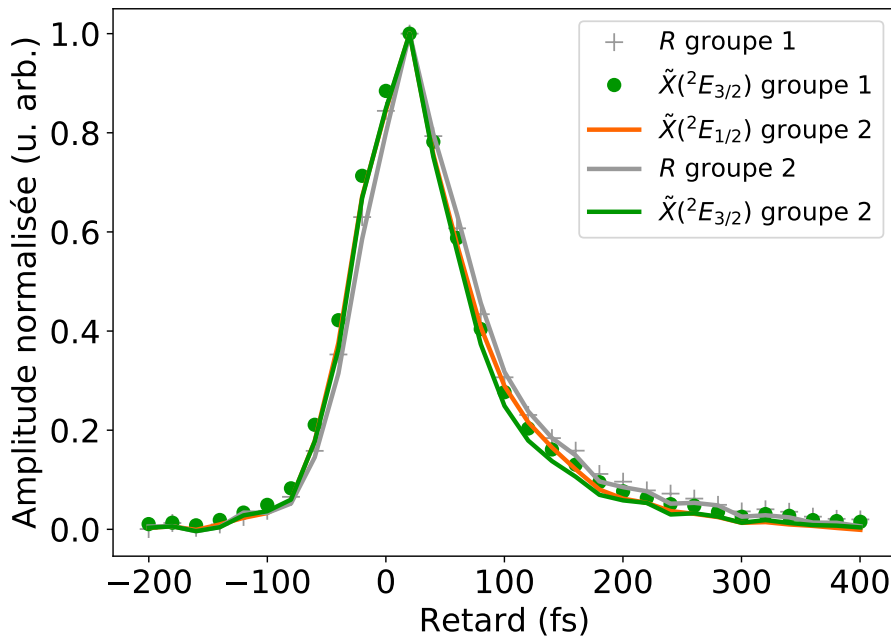


FIGURE 2.19 – Intégrale des cinq premiers pics en fonction du retard entre IR et UV. Le signal des pics  $\tilde{X}(^2E_{1/2})$ ,  $R$  et  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$  sont représentés respectivement en orange, gris et vert. Un retard positif (resp. négatif) indique que l'impulsion UV arrive avant (resp. après) l'impulsion IR.

Considérons le pic  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$  du groupe 1, qui a l'avantage d'être intense, complet et d'origine clairement définie. L'évolution de l'intégrale de ce pic en fonction du retard a été ajusté par une fonction analytique  $f(t)$  avec  $t$  le retard entre IR et UV. Cette fonction s'écrit comme la somme

de deux contributions :

$$f(t) = a(t) + b(t). \quad (2.11)$$

La fonction  $a(t)$  représente le signal d'électrons obtenu par corrélation croisée des deux impulsions. Elle correspond à une ionisation multiphotonique UV+IR directe depuis l'état fondamental de la molécule et est donc indépendante du processus de dissociation. On peut la modéliser par une fonction gaussienne d'amplitude  $A$  et d'écart-type  $\sigma$  :

$$a(t) = A \exp\left(\frac{-t^2}{2\sigma^2}\right). \quad (2.12)$$

L'écart-type  $\sigma$  est relié à la largeur à mi-hauteur FWHM par la relation  $\text{FWHM} = 2\sqrt{2\ln(2)}\sigma$ . La seconde fonction,  $b(t)$ , décrit un processus où les molécules sont d'abord portées dans un état excité de durée de vie  $\tau$  par l'impulsion UV puis ionisées par l'impulsion IR. Elle est la convolution d'une fonction exponentielle décroissante,  $c(t)$ , définie comme :

$$c(t) = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < 0 \\ C \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) & \text{pour } t \geq 0 \end{cases} \quad (2.13)$$

et d'une fonction  $g(t)$  traduisant la largeur temporelle des impulsions IR et UV. En pratique,  $g(t)$  peut être prise égale à la fonction de corrélation croisée  $a(t)$ . On obtient donc  $b(t) = (c * a)(t)$  et la fonction  $f(t)$  s'écrit :

$$f(t) = a(t) + (c * a)(t) \quad (2.14)$$

Tentons de déterminer une expression analytique de la fonction  $b(t)$ . En partant de la définition du produit de convolution, on a :

$$\begin{aligned} b(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} c(u) a(t-u) du \\ &= \int_0^{+\infty} C \exp\left(\frac{-u}{\tau}\right) A \exp\left(\frac{-(t-u)^2}{2\sigma^2}\right) du \\ &= CA \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-1}{2\sigma^2} \left[ t^2 - 2tu + u^2 + 2\sigma^2 \frac{u}{\tau} \right]\right) du \\ &= CA \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-1}{2\sigma^2} \left[ \left( u + \frac{\sigma^2}{\tau} - t \right)^2 - \frac{\sigma^4}{\tau^2} + 2\frac{\sigma^2 t}{\tau} \right]\right) du \\ &= CA \exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2} - \frac{t}{\tau}\right) \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-1}{2\sigma^2} \left[ u + \frac{\sigma^2}{\tau} - t \right]^2\right) du \end{aligned} \quad (2.15a)$$

On effectue le changement de variable  $x \leftarrow \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \left[ u + \frac{\sigma^2}{\tau} - t \right]$ . L'équation 2.15a devient :

$$b(t) = CA \exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2} - \frac{t}{\tau}\right) \sqrt{2}\sigma \int_{\frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \left[ \frac{\sigma^2}{\tau} - t \right]}^{+\infty} \exp(-x^2) dx$$

$$\begin{aligned}
&= CA \exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2} - \frac{t}{\tau}\right) \sqrt{2}\sigma \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \left[\frac{\sigma^2}{\tau} - t\right]\right)\right] \\
&= CA \exp\left(\frac{\sigma^2 - 2\tau t}{2\tau^2}\right) \sqrt{2}\sigma \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma^2 - \tau t}{\sqrt{2}\sigma\tau}\right)\right]
\end{aligned}
\tag{2.16a}$$

Si l'on pose :

$$B = CA\sqrt{2}\sigma \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \tag{2.17}$$

la fonction  $b$  s'écrit finalement :

$$b(t) = B \exp\left(\frac{\sigma^2 - 2\tau t}{2\tau^2}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma^2 - \tau t}{\sqrt{2}\sigma\tau}\right)\right] \tag{2.18}$$

Cette fonction est appelée en anglais *Exponentially modified gaussian function*.

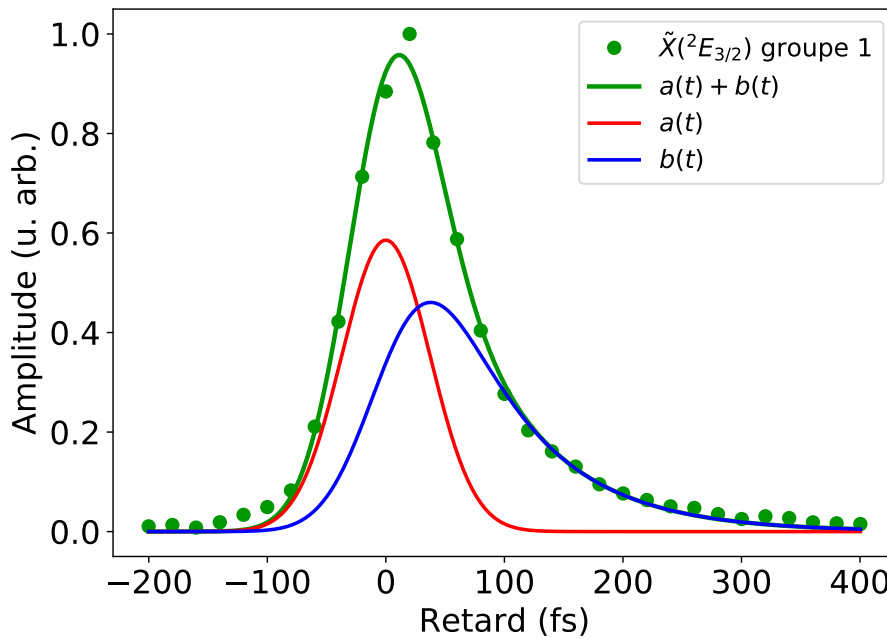


FIGURE 2.20 – Intégrale du pic  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$  du groupe 1 en fonction du retard entre IR et UV (points bleus), ajustée par la fonction  $f(t)$  (courbe orange) qui se décompose en la somme des fonctions  $a(t)$  (courbe verte) et  $b(t)$  (courbe rouge) définies dans le texte.

La fonction  $f(t)$  est finalement ajustée aux points expérimentaux, en vert sur la figure 2.20 et tracée en vert sur la même figure. Les fonctions  $a(t)$  et  $b(t)$  y sont également tracées, en rouge et bleu respectivement. On constate un bon accord avec les mesures expérimentales, ce qui semble valider le raisonnement suivi pour construire la fonction  $f(t)$ . Les paramètres d'ajustement extraits sont :  $A = 0,59 \pm 0,02$ ,  $B = 0,48 \pm 0,03$ ,  $\sigma = 37,2 \pm 0,8$  fs et

$$\tau = 75 \pm 5 \text{ fs}. \tag{2.19}$$

Le retard  $t = 0$  a été calé arbitrairement sur le maximum de la fonction gaussienne  $a(t)$  (voir section 2.2.3.2). De la valeur de  $\sigma$ , on peut déduire à nouveau la largeur à mi-hauteur de la corrélation croisée, déterminée principalement par la largeur de l'impulsion UV, qui vaut alors :

$$\tau_{UV}^{\text{ajust.}} = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma = 88 \pm 2 \text{ fs.} \quad (2.20)$$

et est à nouveau compatible avec les mesures présentées dans la section 2.2.3. Il convient cependant de noter qu'ici la fonction  $a(t)$  correspond à une corrélation croisée ne faisant intervenir que quatre photons IR, contre six dans le cas du xénon présenté à la section 2.2.3.2. En conséquence, la durée effective des impulsions IR est ici légèrement plus longue, mais sans grande influence sur la durée de corrélation croisée, elle-même dominée par la durée de l'impulsion UV.

On remarque que le maximum de la fonction  $b(t)$  est décalé d'environ 40 fs par rapport au maximum de la fonction  $a(t)$ . Ceci peut être interprété physiquement comme le temps nécessaire pour que la vitesse à laquelle est peuplé l'état  $\tilde{A}$  s'équilibre avec la vitesse à laquelle il se vide (par dissociation). La courbe du signal total est quant à elle décalée d'environ  $\Delta t_{\text{ajust}} = 11$  fs.

### 2.4.3.2 Position des pics

En complément de l'évolution temporelle de l'intégrale des pics, il est possible d'étudier l'évolution de leur position au cours du temps. Sur la figure 2.21 est tracée l'évolution de la position des pics les plus intenses en fonction du retard entre IR et UV :  $\tilde{X}({}^2E_{3/2})$  et  $R$  du groupe 1 ainsi que  $\tilde{X}({}^2E_{3/2})$  et  $\tilde{X}({}^2E_{1/2})$  du groupe 2. Toutes les courbes ont pour référence leur valeur à retard nul afin de pouvoir être superposées. Les courbes associées au pic  $R$  du groupe 2 ainsi qu'aux pics du groupe 3 sont trop bruitées pour être exploitées en raison du signal de photoélectrons trop faible.

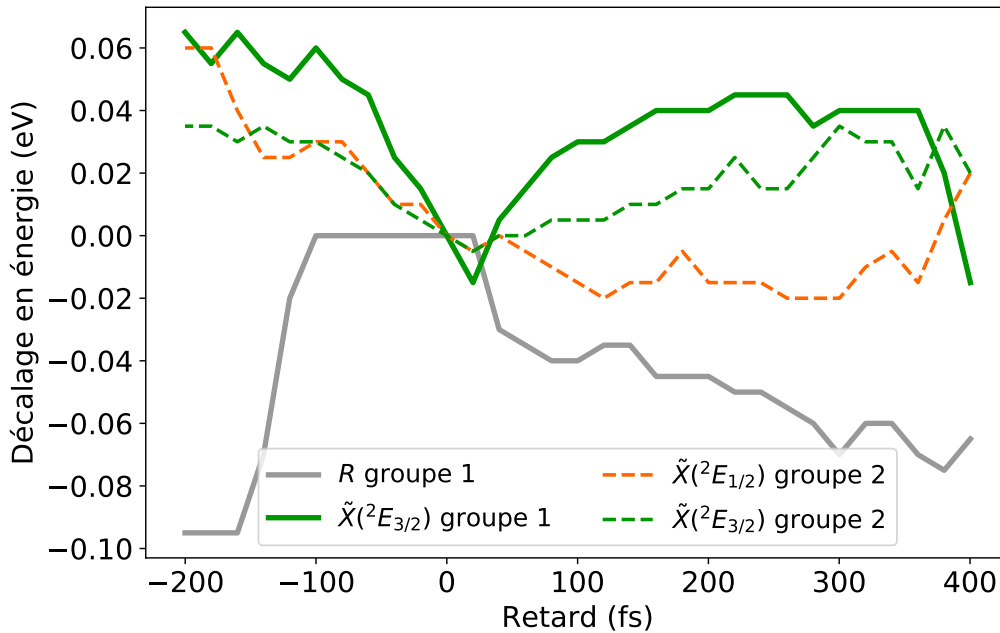


FIGURE 2.21 – Décalage en énergie des maxima des pics  $\tilde{X}({}^2E_{3/2})$  (vert),  $\tilde{X}({}^2E_{1/2})$  (orange) et  $R$  des groupes 1 (lignes continues) et 2 (pointillés) en fonction du retard IR–UV. Pour chaque courbe, la valeur à retard nul est soustraite et sert de référence.

Les deux courbes associées à  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$ , en vert sur la figure 2.21 présentent la même tendance et semblent passer par un minimum à retard nul. La courbe associée à  $R$ , au contraire, semble passer par un maximum à retard nul. Quant à la courbe associée à  $\tilde{X}(^2E_{1/2})$ , elle semble décroître avec le retard pour se stabiliser aux retards longs. Il est important de noter que les points correspondant aux retards les plus extrêmes résultent de l'analyse d'un signal beaucoup plus faible (donc bruité) et sont en conséquence moins fiables que les autres points.

Dans tous les cas, les courbes semblent présenter une asymétrie qui rappelle celle de la courbe de la figure 2.20, suggérant que le décalage des pics de photoélectrons avec le retard est également une manifestation de la dynamique transitoire observée.

#### 2.4.4 Mélange iodométhane et xénon

Une autre expérience a été menée, dans laquelle du xénon a été ajouté à l'iodométhane. Ceci présente deux intérêts :

- la possibilité de mesurer la corrélation croisée des impulsions IR et UV effectivement utilisées pour les mesures dans l'iodométhane (mesure *in situ*);
- disposer d'une référence interne pour déterminer l'origine des temps et ainsi mesurer le décalage temporel de la courbe de l'iodométhane par rapport à l'origine, donnée absente sur les mesures tracées sur la figure 2.20.

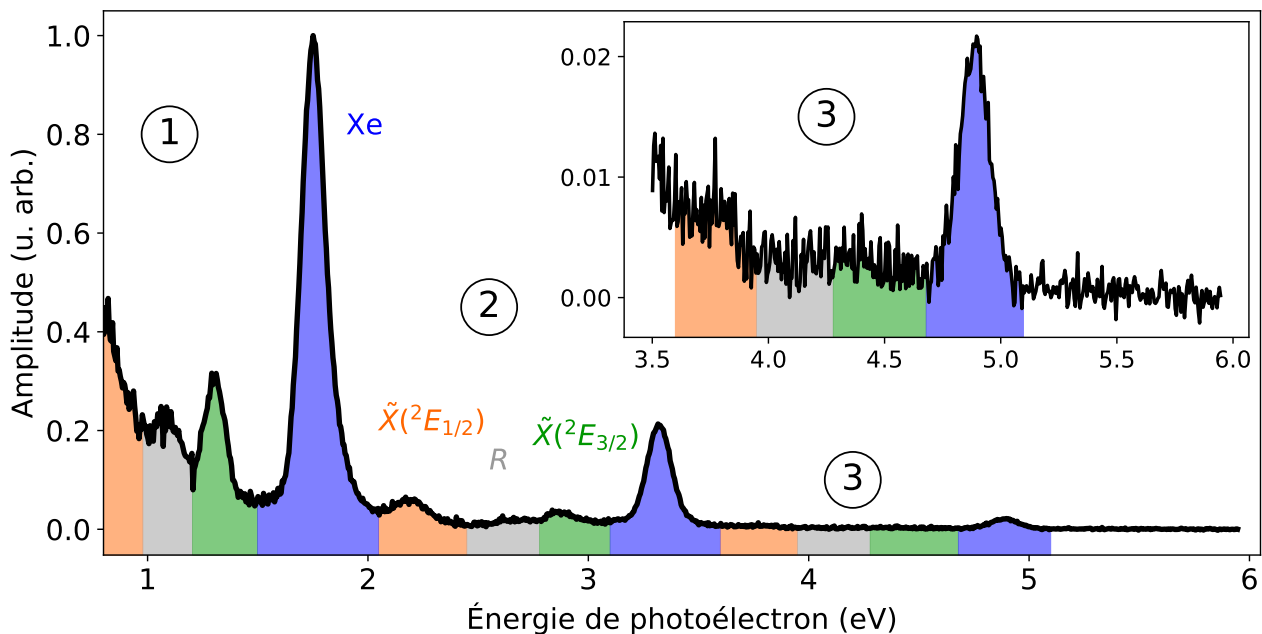


FIGURE 2.22 – Spectre ATI typique obtenu dans un mélange d'iodométhane et de xénon lorsque les impulsions IR et UV sont synchronisées. Les groupes notés 1, 2, et 3 correspondent à l'absorption d'un photon UV et de quatre, cinq et six photons IR respectivement dans le cas de l'iodométhane. Les trois pics associés au xénon, colorés en bleu, correspondent à l'absorption d'un photon UV et de six, sept et huit photons IR. Le panneau en haut à droite est un agrandissement de la zone située entre 3,5 et 6 eV environ. Le code couleur des pics de l'iodométhane est le même que celui de la figure 2.16.



Un spectre typique obtenu dans ce mélange lorsque les impulsions IR et UV sont synchronisées est présenté sur la figure 2.22. Leur énergie est la même que dans la section précédente : 0,4  $\mu\text{J}$  pour l'UV et 40  $\mu\text{J}$  pour l'IR. La contribution de l'iodométhane est représentée avec les mêmes couleurs et la même nomenclature de pics que sur la figure 2.16. À celle-ci s'ajoute les pics de photoélectrons du xénon, représentés en bleu. Pour une énergie de photon donnée, l'ionisation du xénon produit en principe un doublet spin-orbite associé aux états  $^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$  de l'ion  $\text{Xe}^+$ , d'énergies d'ionisation respectives de 12,13 et 13,43 eV. Or on n'observe qu'un seul pic. Celui situé entre les groupes 1 et 2 a une énergie de 1,75 eV et correspond au pic  $^2P_{3/2}$ , attendu à 1,82 eV dans le cas de l'absorption d'un photon UV et de six photons IR. Plusieurs raisons pourraient expliquer l'absence des pics  $^2P_{1/2}$ . D'après Zhang et al. (2019), la probabilité d'ionisation dans l'état  $^2P_{1/2}$  est bien plus faible que celle de  $^2P_{3/2}$  (deux ordres de grandeurs inférieurs pour une intensité IR de 20  $\text{TW}/\text{cm}^2$ ). Par ailleurs, le décalage pondéromoteur introduit un élargissement des pics de photoélectrons, pouvant provoquer la fusion des pics  $^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$ , espacés de 0,25 eV et dont le second, beaucoup moins intense, se retrouve éclipsé par le premier. Ceci peut expliquer la légère asymétrie du premier pic du xénon observé sur la figure 2.22, où le niveau de signal et la résolution sont optimaux.

Étant donné que les pics associés au xénon correspondent à l'absorption d'un nombre plus grand de photons IR par rapport à l'iodométhane (respectivement 6, 7 et 8 photons pour les pics de la figure 2.22), ceci indique que le xénon est présent en majorité dans le mélange de gaz, car malgré un nombre de photons IR absorbés plus important, le signal associé au xénon reste supérieur à celui de l'iodométhane. Remarque : les sections efficaces d'ionisation de ces deux espèces sont du même ordre de grandeur à ces énergies de photon (Samson et Stolte, 2002 ; Holland et al., 2006).

Pour suivre l'évolution temporelle du signal de photoélectrons avec le retard entre IR et UV, sont intégrés les pics :

- $\tilde{X}(^2E_{3/2})$  du groupe 1 pour l'iodométhane, de la même manière que dans la section 2.4.3.1 ;
- le premier pic du xénon.

On obtient alors les courbes de la figure 2.23. Les points et la courbe bleus, associés au xénon, sont les mêmes que ceux de la figure 2.7 et servent à définir l'origine des retards. Pour  $\text{CH}_3\text{I}$ , le nombre de points expérimentaux (en vert) est trop faible pour permettre un ajustement fiable par la fonction  $f(t)$ . En conséquence, cette dernière est tracée avec les paramètres déterminés à la section 2.4.3.1. Elle semble compatible avec les points expérimentaux. Ceci est confirmé par la valeur du décalage temporel entre les deux courbes,  $\Delta t_{\text{exp}}$ , qui vaut ici 11 fs environ, soit la même valeur que  $\Delta t_{\text{ajust}}$  estimé à la section 2.4.3.1 à partir des fonctions  $a(t)$  et  $f(t)$ .

## 2.4.5 Conclusion et perspectives pour la spectroscopie ATI

Dans cette section ont été présentés les résultats dans le cas d'une sonde IR multiphotonique. L'évolution temporelle de l'intégrale des principaux pics électroniques permet de mettre en évidence un déclin exponentiel de temps caractéristique 75 fs. La position des pics varie également au cours du temps et pourrait être une signature supplémentaire de la dynamique observée.

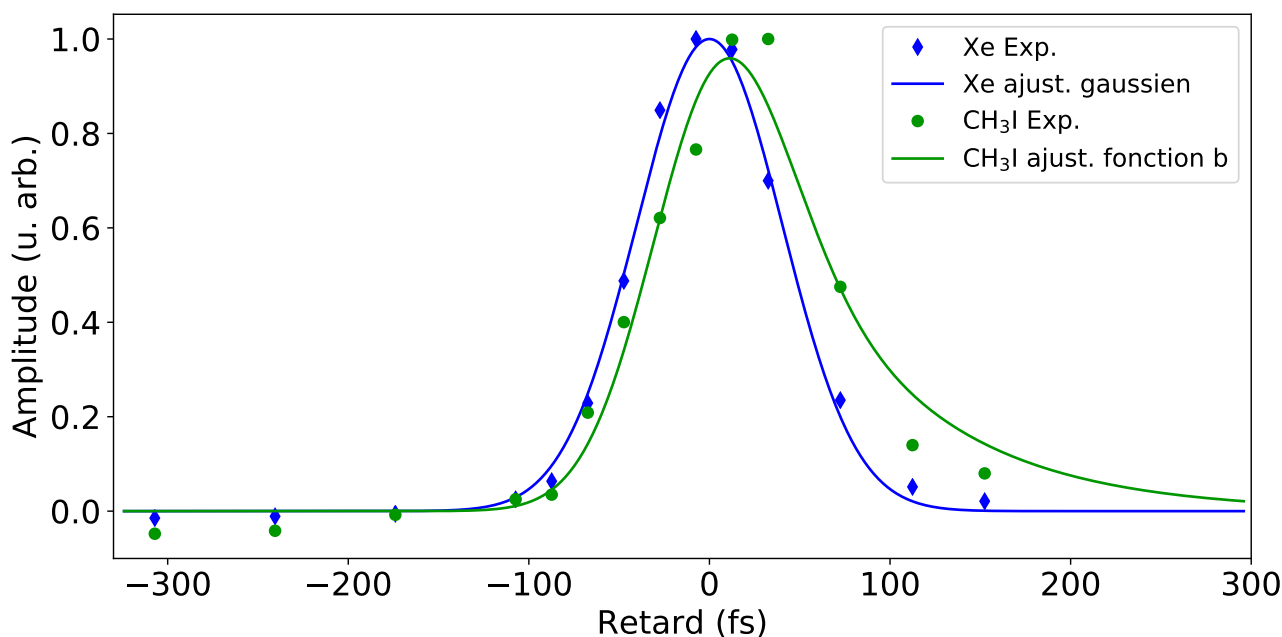


FIGURE 2.23 – Intégrale du pic  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$  du groupe 1 pour l'iodométhane (points verts) et du premier pic du xénon (losanges bleus) en fonction du retard entre IR et UV, ajustées respectivement par la fonction  $f(t)$  (courbe verte) et une fonction gaussienne (courbe bleue). L'origine des retards est placée au centre de la courbe bleue.

Ces expériences constituent la seule étude pompe-sonde de la bande  $\tilde{A}$  par spectroscopie d'électrons ATI suite à l'ionisation multiphotonique non résonante des molécules d'iodométhane. Ce schéma original a l'avantage d'être complémentaire avec les expériences réalisées dans le passé.

Zhong et Zewail (1998) mesurent un retard de 125 fs à l'apparition des ions  $I^+$  provenant des atomes d'iode isolés  $I$  et  $I^*$ . En résolvant les canaux  $I$  et  $I^*$  ainsi que les niveaux vibrationnels de  $CH_3$  grâce à une sonde résonante, de Nalda et al. (2008) mesurent des retards d'apparition des fragments  $CH_3$  allant de 60 à 80 fs.

Les expériences effectuées par Durá et al. (2009) montrent des retards d'apparition des fragments  $CH_3$  et  $I$  d'environ 40 et 70 fs respectivement. Ces expériences sont plus proches de celles présentées ici de par l'usage d'une sonde multiphotonique non résonante à 800 nm. Mais l'intensité de cette dernière y est beaucoup plus intense afin de pouvoir déclencher l'ionisation dissociative de la molécule. Ceci provoque par ailleurs l'ionisation involontaire des fragments  $CH_3$  dont le signal vient s'ajouter à celui des fragments ioniques  $CH_3^+$ . Par ailleurs, la sonde UV est également plus intense et produit des transitions à deux voire trois photons pouvant exciter de manière résonante des états de Rydberg intermédiaires de la molécule neutre.

Ici, les intensités IR et UV plus faibles permettent un schéma d'excitation en principe plus simple. L'ion  $CH_3I^+$  est formé dans son état fondamental (au dédoublement spin-orbite près) qui est non dissociatif. Ainsi le signal mesuré, électronique et *background-free* ici, disparaît *a priori* dès que la distance  $R_{C-I}$  entre les fragments dépasse une certaine valeur, ce qui signifie que l'on sonde uniquement le début de la dissociation, ou plutôt la partie du paquet d'ondes nucléaire confinée aux faibles valeurs de  $R_{C-I}$ .

On peut noter que Durá et al. (2009) mesurent également le signal des ions  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , qui dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres serait le complémentaire ionique du signal électronique mesuré. Dans leur cas, il sert de référence temporelle pour la détection des autres ions et y ajustent une fonction similaire à la fonction  $f(t)$  décrite plus haut. La valeur  $\tau_{\text{CH}_3\text{I}^+}$  extraite est cependant beaucoup plus faible que dans notre cas et vaut  $20 \pm 10$  fs.

Mentionnons également les travaux de Tehlar et Wörner (2013) indiquant des temps de dissociation allant de 86 à 163 fs, mesurés par spectroscopie harmonique. L'étude théorique qu'ils proposent suggère que l'étalement du paquet d'ondes nucléaire se produit relativement rapidement : dès 50 fs, le paquet d'ondes est centré à une valeur  $R_{\text{C-I}}$  trop grande pour permettre l'ionisation de la majorité des molécules photoexcitées par quatre photons IR seulement. Par ailleurs, au cours de l'évolution de la distance  $R_{\text{C-I}}$ , l'iodométhane explore en principe une certaine gamme d'énergie d'ionisation, déterminée par l'évolution de l'énergie des états  $\tilde{A}$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\tilde{X}$  de  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , et qui se traduit par une variation notable de l'énergie des photoélectrons. Or leur évolution, de quelques dizaines de meV, semble faible par rapport aux variations attendues, plutôt de l'ordre de l'électron-volt.

À ces constats s'ajoute l'observation du pic  $R$  qui n'a jusqu'ici pas été identifié clairement et soulève des questions quant aux processus effectivement sondés. Une hypothèse serait l'excitation résonante d'un ou plusieurs états de Rydberg de la molécule  $\text{CH}_3\text{I}$ , qui pourrait éventuellement justifier la présence du pic  $R$  ainsi que d'expliquer la durée  $\tau$  mesurée. Une étude théorique est en cours au sein de l'équipe de Richard Taïeb et Jérémie Caillat (LCPMR) et permettrait de valider cette hypothèse.

## 2.5 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre a été étudiée la photodissociation femtoseconde de la molécule d'iodométhane depuis sa bande A par spectroscopie d'électrons. Une première expérience a consisté à sonder les molécules par spectroscopie Auger. Si aucune variation nette du signal n'a pu être observée, l'expérience a pu néanmoins démontrer la viabilité des sources harmoniques pour obtenir des spectres Auger stables, ainsi que d'identifier des pistes d'amélioration pour de futures expériences de ce type. Une seconde expérience a consisté à sonder les molécules par ionisation multi-photonique non résonante et à suivre l'évolution des spectres de photoélectrons au cours du temps.

Outre les pistes d'amélioration déjà détaillées dans les conclusions intermédiaires des sections 2.3 et 2.4, il pourrait être envisagé d'effectuer ces expériences avec un VMIS (voir chapitre 5) à la place du MBES, afin d'une part de mesurer le signal des ions formés (même si cela est en principe possible avec le MBES), d'autre part de résoudre angulairement les spectres d'électrons ou d'ions. Concernant le deuxième point, si les spectres Auger de l'iodométhane ne présentent *a priori* pas de dépendance angulaire, ceci pourrait présenter un intérêt pour les spectres d'ions ainsi que de photoélectrons.

Une des limitations commune aux deux expériences a été la durée de l'impulsion UV, d'environ 100 fs en raison de sa dispersion à travers huit millimètres d'UVFS. Un compresseur à prismes est actuellement en cours de construction afin de raccourcir cette durée à la limite de Fourier (50 fs environ) grâce à une pré-compensation de cette dispersion.

La post-compression des impulsions IR à des durées de l'ordre de 5 fs, en cours sur le laser FAB1, ouvrira des perspectives intéressantes. Par exemple, la possibilité de générer des impulsions UV inférieures à 2 fs, soit seulement quelques cycles optiques, par génération de troisième harmonique dans une cellule haute pression (Galli et al., 2019). De telles impulsions permettront des résolutions temporelles inédites permettant d'étudier les dynamiques transitoires initiales, telles que la relaxation de trous en couche de valence (Attar et al., 2015 ; Drescher et al., 2016) ou le changement d'énergie des niveaux de cœur (Brauß et al., 2018) qui toutes se font dans les vingt à quarante premières femtosecondes de la dissociation.



## Spectroscopie RABBIT

Dès lors que l'on souhaite caractériser temporellement des impulsions d'une durée inférieure à la picoseconde, les systèmes de détection électroniques (photodiodes, MCPs, caméras, etc.) s'avèrent trop lents pour mesurer en temps réel l'évolution du champ électrique<sup>1</sup> qui les constitue. Ils ne peuvent donc être utilisés en tant que tels pour caractériser temporellement les impulsions laser femtosecondes.

Des techniques optiques sont alors développées. Comme pour les schémas d'autocorrélation (voir section 2.2.3), elles s'appuient sur l'exploitation d'un effet non-linéaire, en général obtenu à l'aide d'un cristal non-linéaire. On peut mentionner la technique FROG (*Frequency-Resolved Optical Gating*, voir Kane et Trebino, 1993) et la technique SPIDER (*Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction*, voir Gallmann et al., 1999). Il est de coutume d'attribuer à ces techniques un acronyme formant un nom d'animal en anglais. Cette coutume s'est par la suite étendue au domaine attoseconde, notamment avec les acronymes RABBIT ou CRAB. Leur signification sera donnée plus loin.

Les premières observations d'harmoniques d'ordre élevé générées dans des gaz sont effectuées par McPherson et al. (1987) et Ferray et al. (1988). Assez rapidement, il est remarqué (Farkas et Tóth, 1992 ; Harris et al., 1993) que les spectres mesurés s'étendant sur plusieurs dizaines d'électron-volts, combinés avec les propriétés de cohérence du rayonnement harmonique, pourraient être le support d'impulsions attosecondes. Ceci implique néanmoins une certaine relation de phase entre les différentes harmoniques, alors indéterminée expérimentalement. L'objectif est donc de mesurer la phase spectrale des harmoniques afin de mettre en évidence une structure temporelle attoseconde.

Si on souhaite caractériser temporellement le rayonnement harmonique, les techniques mentionnées plus haut ne peuvent plus être appliquées directement :

- la faible intensité du rayonnement limite fortement la génération d'effets non-linéaires XUV+XUV;
- les substrats optiques sont très absorbants/dispersifs dans le domaine XUV, où se situent les harmoniques. En conséquence, il est impossible d'utiliser des cristaux non-linéaires.

---

1. ou plutôt de son enveloppe

Un schéma est alors imaginé théoriquement par [Véniard et al. \(1996\)](#) et propose de combiner la spectroscopie de photoélectrons avec l'ajout du champ laser fondamental au rayonnement harmonique. En focalisant ces deux champs sur un gaz atomique, des transitions à deux photons sont possibles et confèrent l'effet non-linéaire requis. Ce schéma est différent de ceux mentionnés plus haut :

- l'impulsion XUV n'est pas combinée avec elle-même mais avec l'impulsion IR fondamentale;
- les transitions à deux photons ayant lieu au-dessus du seuil d'ionisation des atomes du gaz, il y a émission de photoélectrons dont la mesure de l'énergie permet d'accéder à l'information spectrale requise. Les photons ne sont donc pas détectés directement.

Ce schéma est mis en œuvre expérimentalement pour la première fois par [Paul et al. \(2001\)](#) et permet d'extraire la phase relative entre les différentes harmoniques. Ceci confirme alors que le rayonnement harmonique se structure temporellement comme un train d'impulsions (ou battements) attosecondes. La technique est alors appelée RABBIT ([Muller, 2002](#)) pour *Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon transitions*.

La technique RABBIT est efficace pour caractériser des trains d'impulsions attosecondes mais ne peut s'appliquer au cas d'impulsions attosecondes isolées pour lesquelles la structure spectrale en forme de peigne disparaît. En parallèle, d'autres techniques sont développées pour caractériser ce type d'impulsions ([Hentschel et al., 2001](#)), notamment la technique de caméra à balayage attoseconde ([Itatani et al., 2002](#) ; [Kienberger et al., 2004](#)). Elle est également appelée technique de *streaking* (balayage en anglais) en référence aux caméras à balayage de fente utilisées pour mesurer l'évolution temporelle de champs électriques picosecondes. Comme pour le RABBIT, ces techniques s'appuient sur la spectroscopie de photoélectrons et l'ajout du champ laser de génération, mais se placent dans des conditions expérimentales légèrement différentes. On peut également mentionner la technique FROG-CRAB ([Mairesse et Quéré, 2005](#)), qui en principe permet de caractériser temporellement des impulsions attosecondes uniques aussi bien que des trains d'impulsions.

Plus tard, il s'est avéré que ces techniques pouvaient également servir à mesurer la phase des paquets d'ondes électroniques photoémis par des solides ([Cavaliere et al., 2007](#) ; [Ossiander et al., 2018](#)), des molécules ([Haessler et al., 2009](#) ; [Huppert et al., 2016](#) ; [Beaulieu et al., 2017](#) ; [Vos et al., 2018](#)) ou des atomes ([Schultze et al., 2010](#) ; [Palatchi et al., 2014](#) ; [Sabbar et al., 2015](#)). L'intérêt s'est notamment porté sur l'étude de structures spectroscopiques au-dessus du seuil, comme les résonances d'auto-ionisation ([Beutler, 1935](#) ; [Fano, 1961](#)), les résonances de forme ([Dehmer, 1972](#)) ou les minima de Cooper (voir chapitre 4), car elles contiennent de nombreuses informations sur la structure des atomes/molécules impliqués, la forme de leurs orbitales ou les corrélations électroniques présentes. Ainsi, la variation relativement rapide de cette phase a été étudiée par exemple au niveau de résonances d'auto-ionisation dans les gaz rares ([Kotur et al., 2016](#) ; [Gruson et al., 2016](#) ; [Busto et al., 2018](#) ; [Barreau et al., 2019](#) ; [Turconi et al., 2020](#)) ou de résonances de forme dans le protoxyde d'azote ([Huppert et al., 2016](#)).

Au cours de cette thèse n'ont été générés que des trains d'impulsions attosecondes et seule la technique RABBIT a été utilisée. L'objectif de ce chapitre est de la présenter, ainsi que ses variantes plus récentes utilisées lors des expériences décrites aux chapitres 4 et 6.



### 3.1 Version initiale

#### 3.1.1 Caractérisation temporelle de trains d'impulsions attosecondes

La figure 3.1 présente un schéma du principe de la technique RABBIT. Considérons une impulsion XUV obtenue par génération d'harmoniques d'ordre élevé que l'on souhaite caractériser temporellement. Dans le domaine spectral, elle correspond à un peigne d'harmoniques impaires de la pulsation fondamentale  $\omega_0$  du laser IR et d'énergies

$$\hbar\Omega_{n+1} = (n+1)\hbar\omega_0, \quad (3.1)$$

avec  $\Omega_{n+1}$  la pulsation de l'harmonique  $n+1$  (avec  $n$  un entier pair) et  $\hbar$  la constante de Planck divisée par  $2\pi$ . On utilise cette impulsion pour ioniser un gaz rare, ce qui va « convertir » une fraction de l'impulsion lumineuse en un paquet d'ondes électronique (la valeur de cette fraction étant liée à la section efficace d'ionisation à un photon). Ce paquet d'ondes électronique est détecté par un spectromètre d'électrons et son spectre reflète celui de l'impulsion excitatrice : chaque harmonique d'énergie de photon supérieure au potentiel d'ionisation  $I_p$  de l'atome crée un pic de photoélectrons  $H_{n+1}$  d'énergie cinétique

$$E_{n+1} = \hbar\Omega_{n+1} - I_p. \quad (3.2)$$

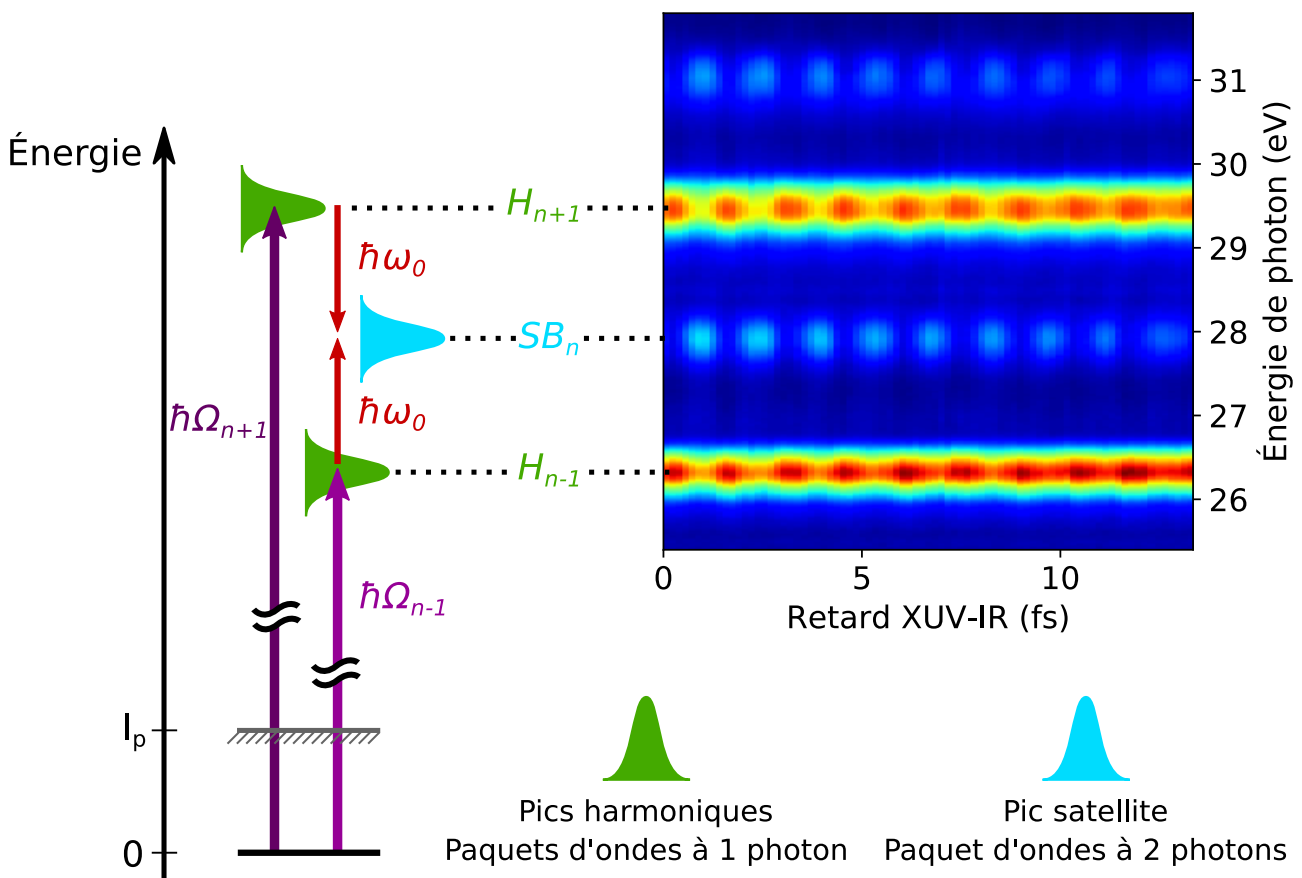


FIGURE 3.1 – Principe de la technique RABBIT.

Si à présent on ajoute le champ laser IR fondamental (appelé champ d'« habillage »), des transitions électroniques supplémentaires vont avoir lieu, créant des répliques des pics existants par absorption ou émission stimulée d'un photon IR d'énergie  $\hbar\omega_0$ . Ceci est représenté sur la figure 3.1. Ces répliques se situent entre les pics harmoniques, à des énergies cinétiques correspondant aux ordres harmoniques pairs et sont appelés pics satellites (en anglais *sidebands*). Si l'intensité IR est maintenue à un niveau faible (inférieur à  $1 \text{ TW}\cdot\text{cm}^{-2}$  typiquement), l'absorption ou l'émission de plusieurs photons IR est très peu probable. Chaque pic satellite  $SB_n$  résulte alors de deux chemins quantiques possibles :

- absorption d'un photon harmonique d'énergie  $\hbar\Omega_{n-1}$  suivie de l'absorption d'un photon IR;
- absorption d'un photon harmonique d'énergie  $\hbar\Omega_{n+1}$  suivie de l'émission stimulée d'un photon IR.

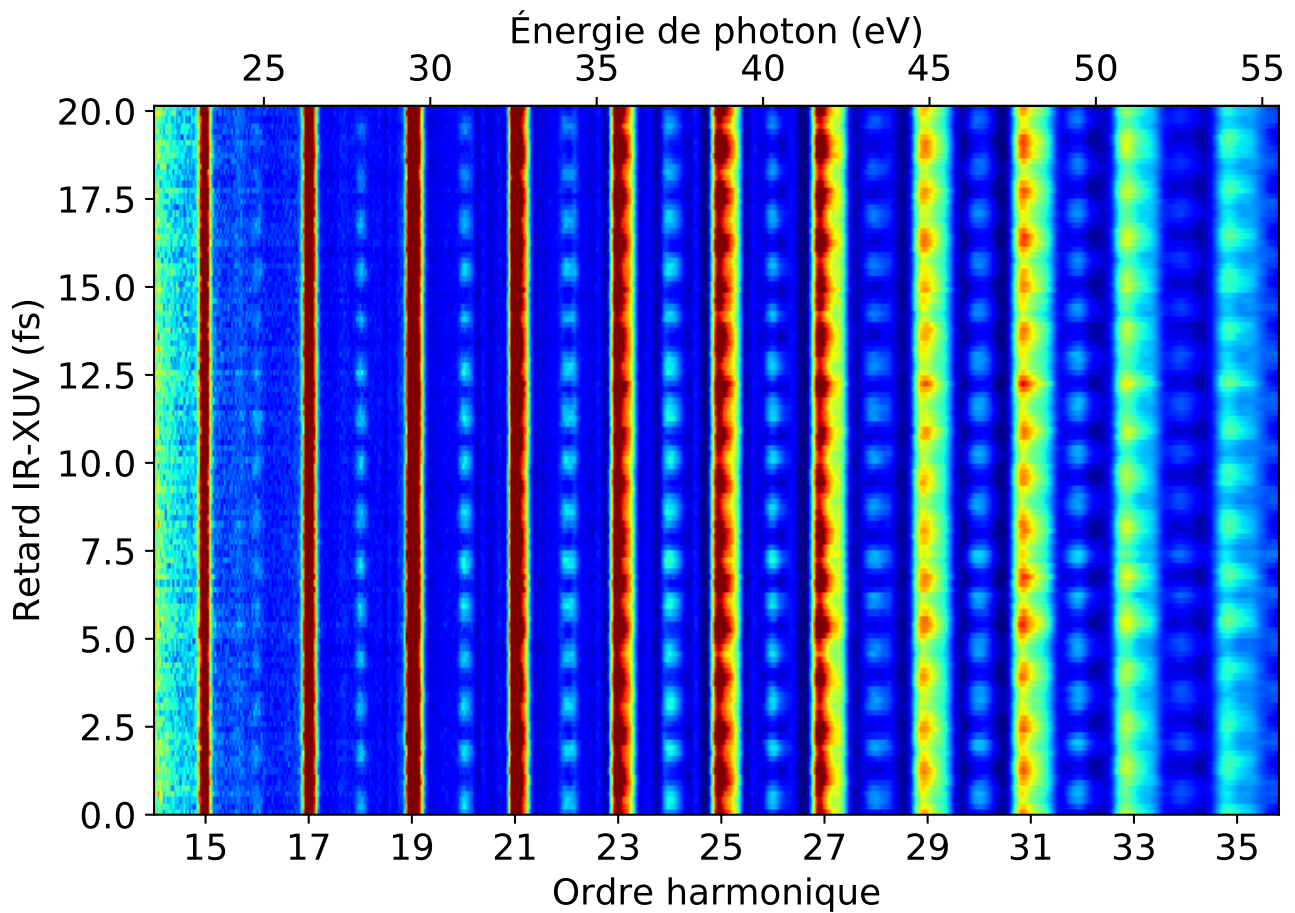


FIGURE 3.2 – Spectrogramme RABBIT pour lequel les harmoniques sont générées et détectées dans le néon. Le signal est enregistré dans le MBES décrit au chapitre 1.

Ces deux chemins quantiques vont interférer et lorsque l'on fait varier le retard entre les impulsions IR et XUV, l'amplitude du signal du pic  $SB_n$  va être modulée, comme le montre la figure 3.2. Cette modulation peut s'écrire comme :

$$SB_n = A_n + B_n \cos(2\omega_0\tau - \Delta\phi_n^{\text{XUV}} - \Delta\phi_n^{\text{A}}), \quad (3.3)$$

avec  $A_n$  l'intensité moyenne du pic satellite,  $B_n$  l'amplitude de l'oscillation de pulsation  $2\omega_0$  et  $\tau$  le retard entre les impulsions IR et XUV.  $\Delta\phi_n^{\text{XUV}}$  et  $\Delta\phi_n^{\text{A}}$  sont deux termes de phase. Le premier s'écrit  $\Delta\phi_n^{\text{XUV}} = \phi_{n+1} - \phi_{n-1}$  et correspond à la différence de phase spectrale entre les harmoniques d'ordres  $n+1$  et  $n-1$ . Il est donc lié à l'impulsion XUV. Le second,  $\Delta\phi_n^{\text{A}}$  (exposant « A » pour atomique), est lié à l'atome ionisé et correspond à la différence de phase des dipôles de transition à deux photons. Il sera présenté plus en détail dans la section suivante (voir notamment l'équation 3.7).

Sur la figure 3.1, on remarque que les pics  $H_{n\pm 1}$  oscillent également avec le retard  $\tau$ . Ceci s'explique par la conservation du nombre total d'électrons. En effet, l'impulsion IR ne crée pas de nouveaux électrons mais redistribue seulement en énergie les électrons déjà créés par l'impulsion XUV. Ainsi, le signal du pic  $SB_n$  est obtenu par dépeuplement des pics  $H_{n\pm 1}$ . Comme il oscille avec le retard  $\tau$ , les pics  $H_{n\pm 1}$  vont également osciller avec  $\tau$  et ce en opposition de phase (en première approximation) par rapport aux pics satellites.

Historiquement, la technique RABBIT a été mise au point pour caractériser des impulsions XUV. La démarche a donc consisté à négliger la contribution atomique  $\Delta\phi_n^{\text{A}}$  ou à la considérer comme connue par des calculs théoriques (Paul et al., 2001). Une fois cette phase mise de côté, il est alors possible de récupérer la phase  $\Delta\phi_n^{\text{XUV}}$  que l'on peut aussi écrire comme :

$$\Delta\phi_n^{\text{XUV}} \approx 2\omega_0 \left. \frac{\partial\phi}{\partial\omega} \right|_{\omega=n\omega_0}, \quad (3.4)$$

on accède donc à la dérivée spectrale de la phase  $\phi(\omega)$  de l'impulsion XUV.

Si on suppose que  $\phi(\omega)$  suit une évolution quadratique, on peut l'écrire comme :

$$\phi(\omega) = \phi_0 + \phi_1(\omega - \Omega_0) + \frac{\phi_2}{2}(\omega - \Omega_0)^2, \quad (3.5)$$

avec  $\Omega_0$  la pulsation centrale de l'impulsion XUV. La quantité  $\phi_0$  désigne la CEP. La grandeur  $\phi_1$  correspond à un décalage temporel de l'impulsion (retard de groupe) par rapport à l'impulsion IR qui l'a générée. Enfin, la quantité  $\phi_2$  représente la dispersion du retard de groupe, qui correspond dans le domaine temporel à une dérive de fréquence (en anglais *chirp*) linéaire de l'impulsion XUV. C'est cette grandeur que l'on cherche à déterminer en pratique, car elle indique dans quelle mesure les différentes harmoniques sont synchronisées les unes par rapport aux autres, révélant ainsi la structure attoseconde du train d'impulsions (Kazamias et Balcou, 2004).

La dérivée spectrale de la phase  $\phi(\omega)$  correspond à la quantité mesurée par spectroscopie RABBIT et s'écrit :

$$\frac{\partial\phi}{\partial\omega} = \phi_1 + \phi_2(\omega - \Omega_0), \quad (3.6)$$

c'est donc une fonction linéaire de la pulsation  $\omega$ , ou de manière équivalente de l'énergie de photon/photoélectron. Si l'on extrait la phase des oscillations de chaque pic satellite et qu'on la trace en fonction de l'ordre harmonique  $n$  (proportionnel à l'énergie de photon), on obtient une courbe du type de la figure 3.3. Ici les harmoniques ont été générées dans le néon et le gaz ionisé est également du néon car il possède une phase atomique  $\Delta\phi^{\text{A}}$  très faible sur tout le spectre harmonique.

En pratique, extraire la phase des oscillations peut être effectué de deux manières différentes :

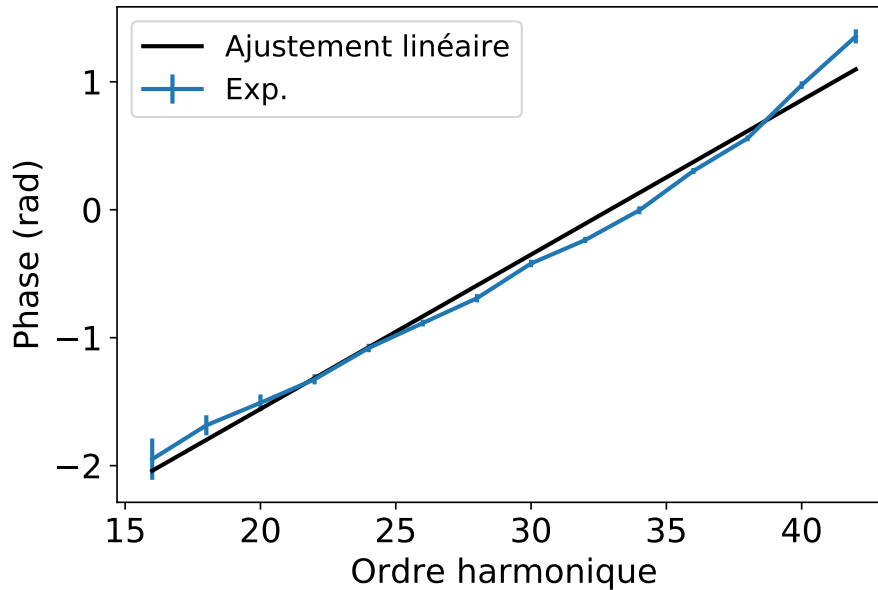


FIGURE 3.3 – Phase des pics satellites (en bleu) en fonction de l’ordre harmonique, ajustée par une fonction linéaire (en noir).

- un ajustement du signal par la fonction de l’équation 3.3 avec pour paramètres libres les grandeurs  $A_n$ ,  $B_n$ , une phase  $\Phi = \Delta\phi_n^{\text{XUV}} + \Delta\phi_n^{\text{A}}$  et éventuellement la pulsation des oscillations  $2\omega_0$ . Cette méthode a pour avantage d’être simple d’utilisation, notamment pour estimer les barres d’erreurs sur les phases extraites car directement fournies par l’algorithme d’ajustement;
- une transformation de Fourier du signal puis l’extraction de la phase de la composante à  $2\omega_0$ . Cette technique est probablement plus robuste que la précédente en présence de bruit car elle est insensible à tout signal parasite présent à des pulsations différentes de  $2\omega_0$ .

Ces techniques sont présentées plus en détail dans l’annexe C. Dans les deux cas, le signal des pics satellites est préalablement intégré sur toute leur largeur en énergie afin d’obtenir le meilleur rapport signal sur bruit possible.

Sur la figure 3.3, on constate que les phases extraites suivent effectivement une tendance linéaire, représentée par la courbe noire, ce qui valide l’hypothèse d’une évolution quadratique de  $\phi(\omega)$ . Cette dépendance a été mesurée pour la première fois par [Mairesse et al. \(2003\)](#) ainsi que [Kazamias et Balcou \(2004\)](#). La pente de la droite en figure 3.3 correspond à  $\phi_2$  et vaut ici  $0,011 \text{ fs}^2$  ou  $0,12 \text{ radians}$  par ordre harmonique, ce qui correspond à  $0,24 \text{ rad}$  entre deux pics satellites, soit  $\Delta t = 0,24/2\omega_0 = 51 \text{ as}$ . Cette valeur est comparable à celles obtenues par [Mairesse et al. \(2003, étoiles bleues de la figure 1\)](#) malgré la présence ici d’un filtre en aluminium qui introduit une dispersion négative et réduit donc en principe la valeur de  $\Delta t$  ([López-Martens et al., 2005](#)).

Il n’est cependant pas possible d’extraire le retard de groupe  $\phi_1$  par rapport à l’impulsion IR de génération à partir de l’ordonnée à l’origine de la droite, comme le laisse pourtant penser l’équation 3.6, car il nous manque une référence de phase absolue entre les impulsions de génération et d’habillage. Cette dernière peut cependant être mesurée en retirant le filtre en

aluminium pour permettre des interférences entre les deux faisceaux IR au niveau du spectromètre d'électrons. Aux oscillations à  $2\omega_0$  des pics satellites s'ajoutent alors des oscillations à  $\omega_0$  dont la phase constitue cette référence. Sa valeur est finalement soustraite aux phases extraites à  $2\omega_0$ , ce qui revient à décaler verticalement la courbe de la figure 3.3 et permet enfin de déterminer  $\phi_1$  (Mairesse, 2005).

Néanmoins,  $\phi_1$  n'étant qu'un retard de groupe, il suffit de connaître  $\phi_2$  pour reconstruire la structure temporelle du train attoseconde. C'est ce qui est illustré sur la figure 3.4.

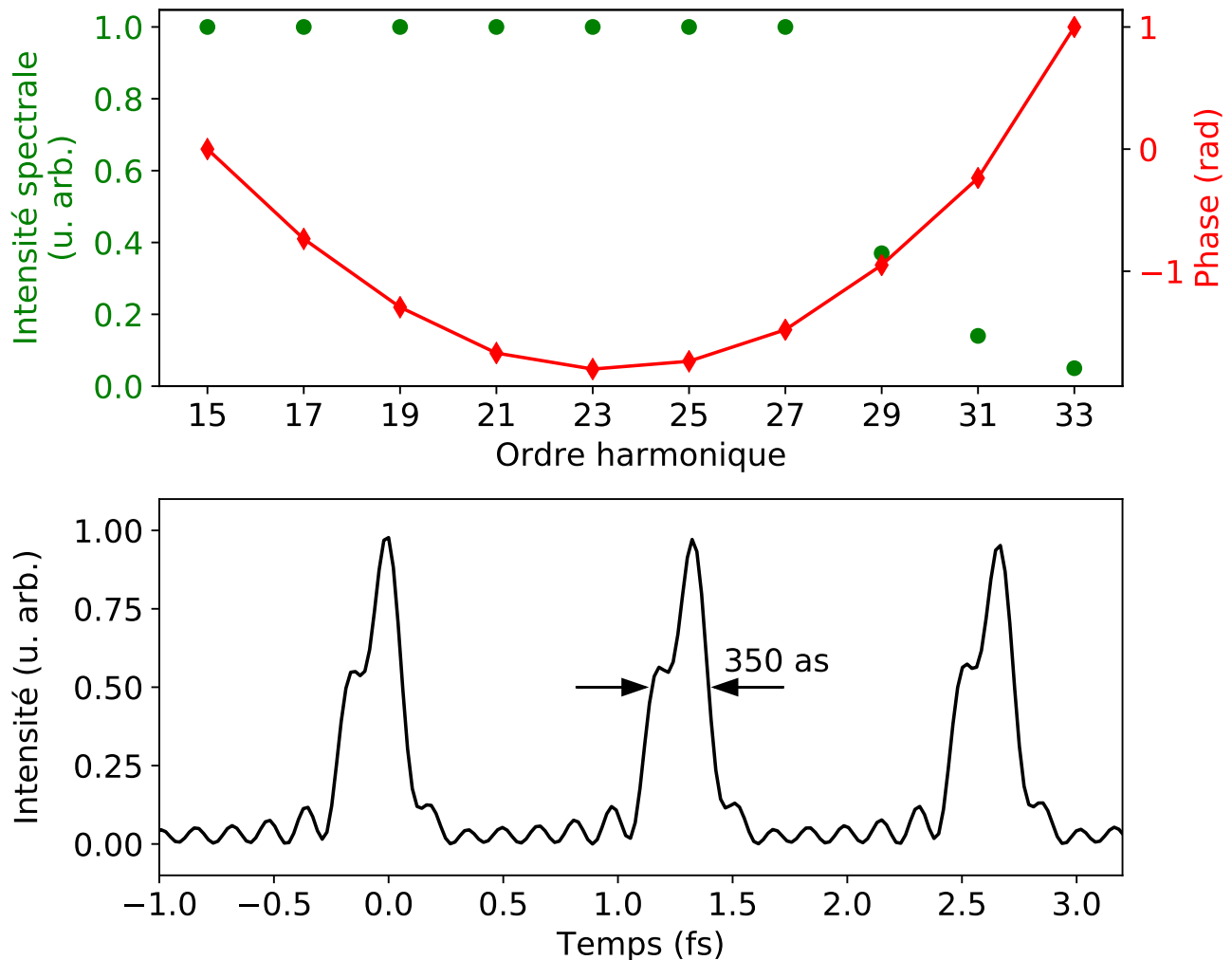


FIGURE 3.4 – (a) Intensité modélisée (points verts) et phase extraite du spectrogramme RABBIT de la figure 3.2 (losanges rouges). (b) Reconstruction temporelle du train d'impulsions attosecondes.

Les phases de la figure 3.3 sont d'abord intégrées de manière discrète et la première phase est arbitrairement placée à zéro. Ensuite, l'amplitude des harmoniques correspondantes est extraite en enregistrant un spectre sans IR d'habillage que l'on divise par la section efficace d'absorption du gaz de détection. Ici, en guise d'illustration, l'amplitude du spectre harmonique est modélisée très simplement par un plateau suivi d'une décroissance exponentielle, comme le montrent les points verts de la figure 3.4 (a). Une transformation de Fourier du signal spectral est alors effectuée et permet de reconstruire le train d'impulsions attosecondes (figure 3.4 (b)).

Le fait de réduire le contenu spectral de chaque harmonique à un unique point revient en fait à les considérer comme infiniment fines, autrement dit que le train d'impulsions est infini dans le temps. Ceci est une des principales approximations de la technique RABBIT. En conséquence, les impulsions temporelles reconstruites sont toutes identiques et leur profil correspond à celui d'une impulsion moyenne au sein du train. Expérimentalement, cette approximation est valide lorsque l'on scanne le retard IR-XUV sur une plage très inférieure à l'enveloppe de l'impulsion XUV (ou en pratique de sa corrélation croisée avec l'impulsion IR).

Remarque : la technique FROG-CRAB (Mairesse et Quéré, 2005) sort du cadre de cette approximation et consiste expérimentalement à scanner le retard sur toute la durée de la corrélation croisée des deux impulsions. Elle permet donc de reconstruire un train d'impulsions non identiques.

Comme mentionné précédemment, une seconde caractéristique expérimentale importante est l'intensité du champ d'habillage que l'on règle à  $10^{11}$ – $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> afin qu'il puisse être traité comme une perturbation et n'effectue que des transitions à un photon. En pratique, l'intensité est réglée en contrôlant l'amplitude maximale des pics satellites puis en vérifiant que les spectrogrammes RABBIT ne contiennent pas de signal oscillant à  $4\omega_0$ ,  $6\omega_0$ , etc., qui sont une signature de transitions IR à plusieurs photons.

La durée de l'impulsion d'habillage, autrement dit sa largeur spectrale, doit également être prise en considération. Étant donné que cette impulsion doit créer des répliques exactes des paquets d'ondes à un photon, il est souhaitable que sa largeur spectrale soit la plus fine possible, autrement dit que sa durée soit la plus longue possible. En pratique l'impulsion n'est pas infiniment fine spectralement, ce qui fait apparaître des « effets d'impulsion finie » (en anglais *finite-pulse effects*), mis en évidence notamment par Jiménez-Galán et al. (2016) et Busto et al. (2018).

Une présentation des différents facteurs limitant la résolution de la technique RABBIT est effectuée par Isinger et al. (2019). Sont mentionnées notamment l'influence des propriétés spatio-temporelles des faisceaux IR et XUV ainsi que la stabilité de l'interféromètre RABBIT. Par ailleurs, l'instabilité temporelle de l'interféromètre (en anglais *time jitter*) est exploitée par Krüger et al. (2020) pour faire varier le retard IR-XUV. Est alors supprimé le scan linéaire du retard, effectué habituellement au moyen d'une platine de translation, mais cela requiert un autre type d'analyse basé sur la corrélation des intensités des pics satellites. Cette approche a été baptisée TURTLE (*Timing-jitter Unaffected Rabbit Time deLay Extraction*).

### 3.1.2 Mesure de délais de photoionisation

Comme nous l'avons vu, les phases extraites par la technique RABBIT (qui sont en réalité des différences de phase) présentent une tendance globale linéaire reflétant la dérive de fréquence attoseconde (*chirp* attoseconde ou encore *atto-chirp*). Les écarts à cette linéarité peuvent avoir deux origines. La première est la présence éventuelle d'ordres supérieurs de la phase harmonique ( $\phi_3$ ,  $\phi_4$ , etc.) qui seront négligés dans tout ce qui suit. La seconde, plus importante, est la contribution du terme  $\Delta\phi_n^A$  lié au processus de photoionisation jusqu'ici mis de côté et qui fait l'objet de cette section. Il correspond à la différence de phase des dipôles de transition à deux

photons et peut s'écrire en général comme la somme de deux contributions :

$$\Delta\phi_n^A = \Delta\eta_n + \Delta\phi_n^{CC}. \quad (3.7)$$

La quantité  $\Delta\eta_n = \eta_{n+1} - \eta_{n-1}$  est la différence de phase de diffusion (voir section 1.4) accumulée par le paquet d'ondes électronique suite à l'ionisation par l'impulsion XUV puis diffusion sur le potentiel créé par l'ion parent.  $\Delta\phi_n^{CC} = \phi_{n+1}^{CC} - \phi_{n-1}^{CC}$  est une phase supplémentaire introduite par l'ajout du champ d'habillage, responsable de transitions continuum-continuum. Cette phase est universelle et ne dépend pas de l'atome ionisé (Dahlström et al., 2013).

Ces termes peuvent être convertis en retards de groupe en les divisant par  $2\omega_0$ . Ainsi on note  $\tau_n^A = \Delta\phi_n^A/2\omega_0$ ,  $\tau_n^{CC} = \Delta\phi_n^{CC}/2\omega_0$  et on appelle délai de Wigner, délai de diffusion ou encore délai de photoionisation la quantité  $\tau_n^W = \Delta\eta_n/2\omega_0$ .

Après que la technique RABBIT a prouvé son efficacité à mesurer les phases spectrales des harmoniques  $\Delta\phi_n^{XUV}$  avec une précision croissante, l'attention s'est portée sur la mesure de phases atomiques  $\Delta\phi_n^A$  dans les continua non structurés mais aussi au voisinage de résonances ou autres structures spectroscopiques d'intérêt. C'est le sujet du chapitre 4, dans lequel des mesures de délais de photoionisation ont été effectuées au voisinage de minima de Cooper dans l'argon.

Lorsque l'on cherche à mesurer  $\Delta\phi_n^A$ , on inverse le raisonnement fait à la section précédente en considérant cette fois que la source harmonique est connue, par exemple grâce à une mesure préalable de  $\Delta\phi_n^{XUV}$  dans un gaz comme le néon pour lequel  $\Delta\phi_n^A$  est faible ou tabulé (continuum plat, sans résonances). Il est également possible de mélanger le gaz de référence au gaz étudié (Sabbar et al., 2015) ou encore de mesurer des différences de phase entre sous-couches d'un même gaz (voir les expériences menées par Isinger et al., 2017, ainsi que le chapitre 4). Dans ces deux situations, la référence est interne et permet de s'affranchir exactement de la contribution des phases harmoniques.

### 3.1.3 Cas des résonances fines

Dans le cas de l'excitation d'une résonance par une des harmoniques du spectre, la phase atomique associée est encodée dans les phases des deux pics satellites voisins. Cependant, une difficulté apparaît lorsque l'on cherche à étudier des résonances de largeur spectrale faible comparée à celle des harmoniques. C'est le cas des résonances d'auto-ionisation (ou résonances de Fano), dont la largeur typique de quelques dizaines de meV est très inférieure à la largeur des pics harmoniques, de l'ordre de 200 meV. Dans ces conditions, la phase  $\Delta\eta_n$  peut *a priori* subir d'importantes variations à l'intérieur même du pic satellite. Dans ces conditions, l'intégrale du pic satellite va moyenniser la phase atomique sur la largeur spectrale du pic, ce qui va fortement réduire sa signature.

Deux approches sont possibles pour résoudre la variation de phase atomique autour de la résonance. La première consiste à réduire la largeur spectrale du laser pour :

- réduire l'effet de moyennage mentionné ci-dessus;
- pouvoir accorder la longueur d'onde de génération afin de décaler la fréquence centrale des harmoniques et ainsi exciter la résonance à des énergies (légèrement) différentes.



Un spectrogramme RABBIT est alors enregistré pour chaque longueur d'onde et l'ensemble des mesures de phase des deux pics satellites résonants, dont le signal est intégré en énergie, permet finalement de restituer l'excursion de la phase atomique à l'intérieur de la résonance. Cette approche a été utilisée par Swoboda et al. (2010) pour étudier la résonance  $1s3p$  de l'hélium (voir chapitre 6), par Kotur et al. (2016) pour étudier la résonance d'auto-ionisation  $3s^{-1}4p$  de l'argon ainsi que par Barreau et al. (2019) pour étudier les résonances  $2s^{-1}3p$ ,  $2s^{-1}4p$  et  $2s^{-1}4s$  du néon.

### 3.2 Rainbow-RABBIT

La seconde approche consiste à ne pas intégrer en énergie le signal des pics satellites résonants. Au contraire, à l'intérieur de ces pics, les oscillations à  $2\omega_0$  sont analysées pour chaque énergie de photoélectron. On note que ceci n'est possible que si le spectromètre d'électron dispose d'une haute résolution. Finalement, est extraite une phase résolue spectralement à l'intérieur des pics satellites, d'où l'appellation *Rainbow*, arc-en-ciel en anglais.

Cette approche fut présentée en premier par Gruson et al. (2016) dans le cadre de la résonance d'auto-ionisation  $2s^{-1}2p$  de l'hélium et détaillée dans les thèses de Lou Barreau (2017) et Christina-Anastasia Alexandridi (2018). Dans cette première étude, la résonance est atteinte en générant des harmoniques à partir d'un amplificateur paramétrique optique (OPA) dont la longueur d'onde est ajustée à 1295 nm. L'harmonique H65 obtenue est alors résonante et les pics satellites SB64 et SB66 sont analysés par la technique Rainbow-RABBIT. Si on considère le pic satellite SB64, la phase de ses oscillations résolue en énergie  $\Delta\theta_{64}(E)$  s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta\theta_{64}(E) &= \Delta\phi_{64}^{\text{XUV}} + \Delta\phi_{64}^{\text{A}} \\ &= \phi_{65}(E) - \phi_{63}(E) + \eta_{65}(E) - \eta_{63}(E) + \phi_{65}^{\text{CC}}(E) - \phi_{63}^{\text{CC}}(E).\end{aligned}\quad (3.8)$$

Il est possible d'effectuer deux approximations (voir la section 2 du *Supplementary material* de l'article de Gruson et al., 2016). La première approximation consiste à supposer que les phases harmoniques  $\phi_{63}(E)$  et  $\phi_{65}(E)$  évoluent de la même manière à l'intérieur des pics harmoniques. En conséquence  $\phi_{65}(E) - \phi_{63}(E)$  est une constante indépendante de l'énergie. La deuxième approximation consiste à supposer que l'évolution de la phase de diffusion non résonante  $\eta_{63}(E)$  est négligeable devant celle de  $\eta_{65}(E)$  qui est résonante. Cette approximation peut également être appliquée à  $\phi_{65}^{\text{CC}}(E)$  et  $\phi_{63}^{\text{CC}}(E)$ . Finalement, l'équation 3.8 peut être réécrite comme

$$\Delta\theta_{64}(E) = \eta_{65}(E) + C. \quad (3.9)$$

Ainsi, la variation de  $\Delta\theta_{64}(E)$  reflète directement la variation de phase de diffusion  $\eta_{65}(E)$ , à une constante  $C$  près correspondant aux autres termes de l'équation 3.8.

L'analyse de la phase résolue spectralement des oscillations des pics satellites implique de disposer d'un bon rapport signal sur bruit pour compenser l'absence d'intégration en énergie. Par ailleurs, on note que la limitation de la résolution en énergie vient du spectromètre d'électrons (Gruson et al., 2016) et/ou de la largeur spectrale du laser d'habillage (Busto et al., 2018). Ceci s'oppose à la technique présentée à la section précédente, pour laquelle la limitation vient de la largeur des pics satellites (donc de la largeur des harmoniques) sur laquelle était intégré le signal. Une comparaison des deux techniques est présentée de le *Supplementary Material* de



l'article de [Gruson et al. \(2016\)](#) qui montrent, dans leurs conditions expérimentales, la meilleure résolution de la technique Rainbow-RABBIT, outre le fait que toute la phase est encodée dans un seul spectrogramme.

La technique Rainbow-RABBIT peut également être utile lorsque plusieurs canaux d'ionisation sont présents dans les spectres de photoélectrons, donc dans les spectrogrammes RABBIT, en particulier lorsque les familles de pics se superposent partiellement. Ainsi, [Isinger et al. \(2017\)](#) ont pu éliminer l'influence de canaux de *shake-up* lors de la mesure de délai de photoionisation des sous-couches  $2s$  et  $2p$  du néon. Dans le chapitre 4, cette démarche est également utilisée pour extraire les délais de photoionisation de la sous-couche  $3s$  de l'argon, dont les pics de photoélectrons se superposent partiellement avec ceux venant de la sous-couche  $3p$ .

### 3.3 RABBIT résolu angulairement

#### 3.3.1 Écriture et analyse du signal

La technique RABBIT peut être étendue en y adjoignant une résolution spatiale. En pratique, cela consiste à mesurer l'angle d'éjection des photoélectrons en plus de leur énergie cinétique. Dans l'idéal, mesurer l'évolution du paquet d'ondes électronique dans le temps et l'espace permettrait de reconstruire le film complet de la photoionisation. Ceci suscite un fort intérêt à l'heure actuelle, qui se manifeste par la multiplication des études sur les délais de photoionisation résolus angulairement, à la fois théoriquement ([Dahlström et Lindroth, 2016](#) ; [Banerjee et al., 2019](#) ; [Kheifets et al., 2020](#)) et expérimentalement (voir section suivante).

Le spectromètre d'électrons utilisé n'est alors plus un MBES mais un VMIS ou un COLTRIMS (voir chapitre 5) et une dépendance angulaire s'ajoute à l'équation 3.3. Cette section a pour but de présenter la méthodologie choisie pour analyser les spectres électroniques mesurés, qui a été proposée pour la première fois par [Joseph et al. \(2020\)](#). La plupart des notations utilisées dans cet article ont d'ailleurs été reprises ici dans un souci de pédagogie.

Les spectrogrammes RABBIT représentent un signal à trois dimensions :

$$SB_n(\theta) = A_n(\theta) + B_n(\theta) \cos[2\omega_0\tau - \Delta\phi_n^{\text{XUV}}(\theta) - \Delta\phi_n^{\text{A}}(\theta)] \quad (3.10)$$

ou encore :

$$S(E, \theta, \tau) = A(E, \theta) + B(E, \theta) \cos[2\omega_0\tau + C(E, \theta)], \quad (3.11)$$

avec  $\theta$  l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la direction de polarisation du faisceau XUV, elle-même parallèle à celle du faisceau d'habillage.

Par ailleurs, il est également d'usage de décomposer les distributions angulaires de photoélectrons sur une base de polynômes de Legendre  $P_l(\cos\theta)$  :

$$S(E, \theta, \tau) = \sum_{l=0}^N h_l(E, \tau) P_l(\cos\theta). \quad (3.12)$$

Quelques fonctions  $P_l(\cos\theta)$  sont représentées sur la figure 3.5. La technique RABBIT impliquant des interférences entre transitions à deux photons, cela implique une valeur  $N = 4$  ([Lambropoulos, 1976](#)). Par ailleurs, pour des atomes ou des molécules orientées de manière aléatoire, il existe une symétrie haut/bas ayant pour conséquence d'annuler les coefficients  $h_l$  avec

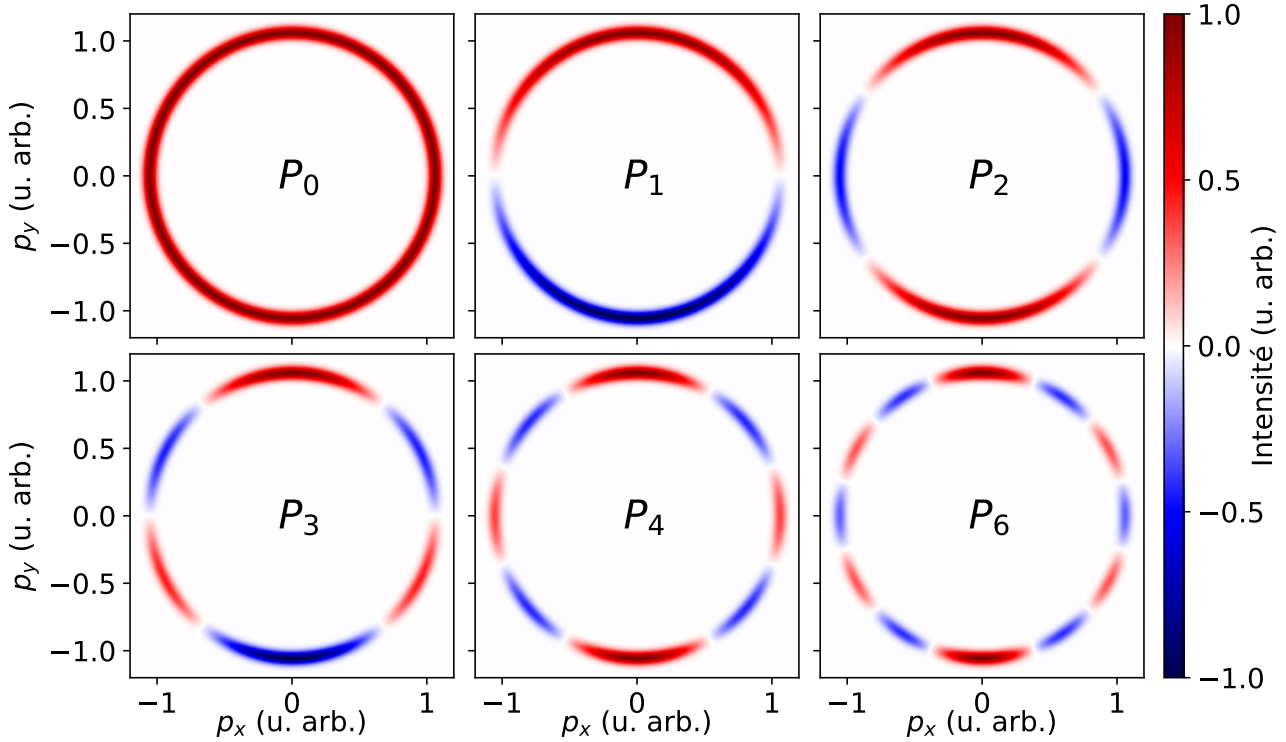


FIGURE 3.5 – Quelques polynômes de Legendre sous la forme  $P_l(\cos \theta)$ . L'angle  $\theta$  est défini par rapport à la verticale et les fonctions sont multipliées par un profil radial gaussien pour leur donner une « épaisseur ».

$l$  impair. L'équation 3.12 se ré-écrit alors plus simplement :

$$S(E, \theta, \tau) = h_0(E, \tau) + h_2(E, \tau)P_2(\cos \theta) + h_4(E, \tau)P_4(\cos \theta). \quad (3.13)$$

On remarque d'abord que les coefficients  $h_l(E, \tau)$ , de par leur dépendance en  $E$  et  $\tau$ , ont la même dimension que des traces RABBIT non résolues angulairement (ils ne dépendent pas de  $\theta$ ). En particulier,  $h_0(E, \tau)$  est égal au spectrogramme RABBIT intégré en angle, tel que mesuré par un MBES (voir figure 3.2). On écrit alors :

$$h_l(E, \tau) = a_l(E) + b_l(E) \cos(2\omega_0\tau + \phi_l(E)) \quad (3.14)$$

avec  $l = 0, 2, 4$ .

Tentons de relier les équations 3.11 et 3.13 qui sont deux manières de décrire le même signal. On omettra les dépendances en  $E$ ,  $\theta$  ou  $\tau$  des différentes grandeurs pour alléger l'écriture. Elles seront rappelées dans les équations finales. D'après l'équation 3.11 :

$$S = A + B \cos(C) \cos(2\omega_0\tau) - B \sin(C) \sin(2\omega_0\tau) \quad (3.15)$$

et d'après les équations 3.13 et 3.14 :

$$S = \sum_{l=0,2,4} [a_l + b_l \cos(2\omega_0\tau + \phi_l)] P_l(\cos \theta) \quad (3.16)$$

$$S = \sum_{l=0,2,4} [a_l + b_l \cos(2\omega_0\tau) \cos(\phi_l) - b_l \sin(2\omega_0\tau) \sin(\phi_l)] P_l(\cos \theta) \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned}
S = & \cos(2\omega_0\tau) \sum_{l=0,2,4} b_l \cos(\phi_l) P_l(\cos \theta) - \sin(2\omega_0\tau) \sum_{l=0,2,4} b_l \sin(\phi_l) P_l(\cos \theta) \\
& + \sum_{l=0,2,4} a_l P_l(\cos \theta)
\end{aligned} \tag{3.18}$$

En identifiant les équations 3.15 et 3.18, on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \sum_{l=0,2,4} a_l P_l(\cos \theta) \\ B \cos(C) = \sum_{l=0,2,4} b_l \cos(\phi_l) P_l(\cos \theta) = a \\ B \sin(C) = \sum_{l=0,2,4} b_l \sin(\phi_l) P_l(\cos \theta) = b \end{array} \right. \tag{3.19}$$

Ce qui donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} A(E, \theta) = \sum_{l=0,2,4} a_l(E) P_l(\cos \theta) \\ B(E, \theta) = \sqrt{a^2 + b^2} \\ = \sqrt{\left[ \sum_{l=0,2,4} b_l(E) \cos(\phi_l(E)) P_l(\cos \theta) \right]^2 + \left[ \sum_{l=0,2,4} b_l(E) \sin(\phi_l(E)) P_l(\cos \theta) \right]^2} \\ C(E, \theta) = \arctan\left(\frac{b}{a}\right) = \arctan\left(\frac{\sum_{l=0,2,4} b_l(E) \sin(\phi_l(E)) P_l(\cos \theta)}{\sum_{l=0,2,4} b_l(E) \cos(\phi_l(E)) P_l(\cos \theta)}\right) \end{array} \right. \tag{3.20}$$

La décomposition du signal  $S(E, \theta, \tau)$  en polynômes de Legendre est souvent effectuée avant l'analyse RABBIT. Si le signal est mesuré avec un VMIS, cette décomposition préalable est quasi-systématique car elle résulte du processus d'inversion d'Abel (voir chapitre 5 page 124) qu'il est nécessaire d'effectuer avant toute analyse. Pour les COLTRIMS, une inversion d'Abel du signal brut n'est pas nécessaire, mais cette décomposition peut également être effectuée en premier (Joseph et al., 2020).

Dans ce cas, d'après l'équation 3.13, le signal à analyser est sous la forme de trois matrices  $h_l(E, \tau)$ . Puisque leur structure est similaire à celle des spectrogrammes RABBIT intégrés angulairement, ces matrices sont analysées comme tels et l'on récupère trois groupes de coefficients  $a_l(E)$ ,  $b_l(E)$  et  $\phi_l(E)$  comme l'indique l'équation 3.14. La phase spectrale résolue en énergie et en angle  $C(E, \theta)$  est finalement déterminée par l'équation 3.20, de même que  $A(E, \theta)$  et  $B(E, \theta)$ . Cette procédure d'analyse est utilisée au chapitre 6.

### 3.3.2 Études existantes

Assez peu d'expériences de type RABBIT résolues angulairement ont été effectuées à ce jour. Effectuons un tour d'horizon de ces expériences.

Les premiers spectrogrammes RABBIT résolus angulairement ont été mesurés par [Aseyev et al. \(2003\)](#). Dans cet article, les auteurs remarquent que les coefficients  $h_i$  (notés alors  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) n'oscillent pas avec la même phase  $\phi_i$  et montrent que la différence  $\phi_0(E) - \phi_2(E)$ , notée alors  $\phi_\alpha(n) - \phi_\beta(n)$ , est indépendante de la phase spectrale des harmoniques.

Ajouter la dimension angulaire fournit bien plus d'informations et peut notamment s'avérer utile pour identifier plusieurs familles de pics de photoélectrons qui se superposent partiellement en énergie. Comme preuve de principe, [Loriot et al. \(2017\)](#) ont utilisé la deuxième harmonique du champ laser fondamental comme faisceau d'habillage. Les pics satellites et harmoniques sont alors confondus mais la distribution angulaire permet de récupérer leur phase. Dans cette situation particulière se produisent également des interférences entre transitions à un photon et deux photons, ayant pour conséquence de briser la symétrie haut/bas des images. Les coefficients  $h_1$  et  $h_3$  sont alors non nuls.

On note qu'une étude numérique spécifiquement dédiée à la technique RABBIT résolue angulairement a été effectuée par [Hockett \(2017\)](#), en partie pour expliquer les observations faites par [Villeneuve et al. \(2017\)](#).

Comme pour les mesures intégrées en angle, l'intérêt a récemment été porté sur les mesures de délais de photoionisation résolus angulairement, ou plus généralement de phases atomiques/moléculaires  $\Delta\phi^A(\theta)$ . On peut mentionner les mesures de [Heuser et al. \(2016\)](#) dans l'hélium ou [Joseph et al. \(2020\)](#) dans l'argon et le néon dans des cas non résonants.

Pour l'hélium, [Busto et al. \(2019\)](#) ont remarqué que les différentes ondes partielles (différents moments orbitaux «  $l$  ») constituant le paquet d'ondes électronique sortant interféraient de manière « incomplète » en raison des règles de propension de Fano (en anglais *propensity rules*, voir [Fano, 1985](#)) et étaient à l'origine de la variation de la distribution angulaire de photoélectrons avec le retard IR-XUV ainsi que de la dépendance angulaire des délais de photoionisation. Ce point est détaillé dans le chapitre 6. Dans le cas de l'hélium, pour lequel l'ionisation à un photon ne fait intervenir qu'un seul canal  $1s \rightarrow \varepsilon p$ , les interférences ne se produisent qu'en raison de l'ajout de l'impulsion d'habillage, créant des paquets d'ondes à deux photons de moment orbitaux  $s$  et  $d$ . [Fuchs et al. \(2020\)](#) sont allés plus loin en déterminant expérimentalement les délais  $\tau^{\text{CC}}$ , jusqu'alors inaccessibles par les mesures intégrées angulairement.

Dans le cas de l'argon résonant, [Cirelli et al. \(2018\)](#) effectuent des mesures au niveau de résonances d'autoionisation  $3s^{-1}np$ .

Des expériences ont également été effectuées dans des molécules, par [Beaulieu et al. \(2017\)](#) dans le camphre<sup>2</sup>, [Vos et al. \(2018\)](#) dans le monoxyde de carbone ou [Cattaneo et al. \(2018\)](#) dans le dihydrogène.

2. même si ce n'est pas tout à fait un schéma RABBIT

## 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre a été présentée la technique RABBIT. D'abord destinée à caractériser temporellement les trains d'impulsions attosecondes, elle a ensuite été utilisée pour mesurer des phases spectrales induites par le processus de photoionisation à l'échelle attoseconde.

Deux variantes de cette technique ont ensuite été décrites. La première, appelée Rainbow-RABBIT, en est une version résolue spectralement et permet de suivre les variations de phase à l'intérieur même des pics satellites ainsi que d'analyser finement les spectrogrammes résultant d'une superposition de plusieurs canaux d'ionisation. La seconde est une version résolue angulairement accédant à une dimension supplémentaire de la phase spectrale « atomique », permettant ainsi d'extraire des informations jusqu'alors inaccessibles.

Les techniques présentées ici sont mises en pratique dans les chapitres qui suivent. Au chapitre 4 sont présentées des mesures de délais de photoionisation extraits par technique RABBIT « standard » et Rainbow-RABBIT. Au chapitre 6 sont présentées des mesures résolues à la fois spectralement et angulairement (Rainbow-RABBIT résolu angulairement).



# Dynamique d'ionisation attoseconde au niveau des minima de Cooper de l'argon

## 4.1 Description du minimum de Cooper

### 4.1.1 Aspects historiques

Les premières observations de minima de Cooper sont pratiquement contemporaines des premières mesures non-ambiguës de photoionisation/photo-absorption dans le domaine UV. Les expériences correspondantes portaient sur l'étude de vapeurs d'alcalins (comme par exemple les études effectuées par [Harrison \(1924\)](#) sur le sodium ou [Williamson \(1923\)](#) sur le potassium), systèmes expérimentalement commodes pour deux raisons. La première est la facilité à les mettre en phase gazeuse (donc de les étudier de manière atomique) qu'ils partagent avec les gaz rares. La seconde est leur faible potentiel d'ionisation (contrairement aux gaz rares) : 5,139 eV (2413 Å) pour le sodium, 4,341 eV (2856 Å) pour le potassium, 4,177 eV (2969 Å) pour le rubidium et 3,894 eV (3184 Å) pour le césium. Cette propriété leur permet ainsi d'être ionisés par des lampes à arc (à mercure ou hydrogène entre autres), seules sources UV disponibles alors.

Les premières observations claires d'un minimum de Cooper peuvent être attribuées à [Ditchburn \(1928\)](#) dans le potassium, immédiatement confirmées par [Lawrence et Edlefsen \(1929\)](#) puis plus tard par [Ditchburn et al. \(1943\)](#), voir figure 4.1 (b)). Dans le rubidium et le césium, un minimum est également clairement observé par [Mohler et Boeckner \(1929\)](#), voir figure 4.1 (a)). Il est alors constaté que l'absorption de la lumière passe par un maximum au seuil d'ionisation (appelé dans ces articles *series limit*), puis baisse pour atteindre un minimum (dont la position varie selon l'espèce) avant de remonter aux faibles longueurs d'onde.

La reproduction théorique de ces minima a d'abord été effectuée par [Bates \(1947\)](#) puis [Seaton \(1951\)](#), le second expliquant que la section efficace passe par un minimum lorsque la partie radiale de l'élément de matrice de transition (quantité  $M_r$ , évoquée plus loin) change de signe.

C'est une décennie plus tard que John W. [Cooper \(1962\)](#) explique que ce phénomène ne se restreint pas aux orbitales de valence des alcalins. Il généralise alors à tous les atomes la possibilité d'apparition d'un tel minimum qui portera désormais son nom. La position de ce minimum variant d'un atome à l'autre, elle constitue une signature claire de l'espèce étudiée et servira alors de test aux modèles théoriques qui essaieront de les modéliser fidèlement.

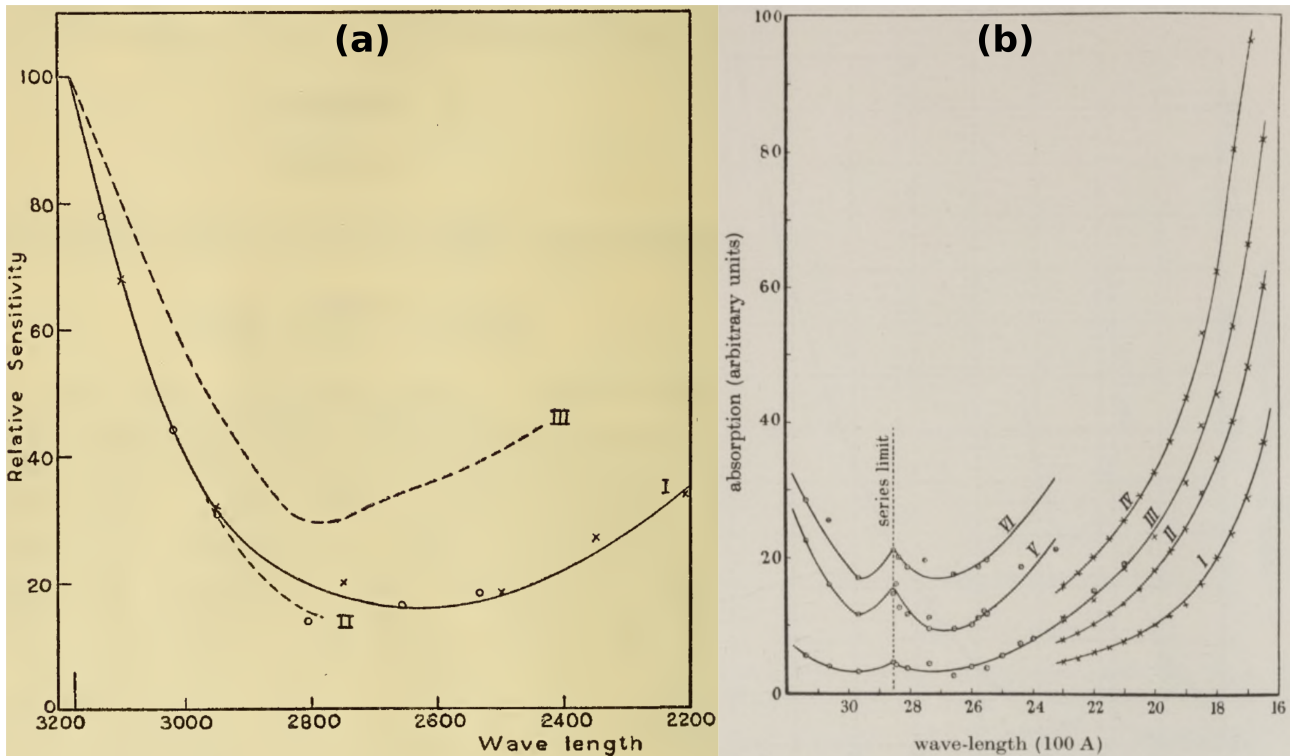


FIGURE 4.1 – (a) Spectre de photoémission dans le césium, comparé à d'autres mesures expérimentales (figure extraite de l'article de [Mohler et Boeckner, 1929](#)), (b) figure extraite de l'article de [Ditchburn et al. \(1943\)](#) montrant des courbes d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différentes pressions en potassium.

Dans les années 1960 puis 1970 se développent les sources de rayonnement synchrotron. Ces sources étant d'une part bien plus intenses (ou plutôt brillantes) que les sources existantes, d'autre part accordables en longueur d'onde, elles rendent la gamme spectrale correspondant à l'extrême ultra-violet (XUV) et aux rayons X beaucoup plus facile à étudier. Il devient par ailleurs possible de mesurer une plus grande variété de grandeurs physiques, très utiles notamment pour mettre à l'épreuve les modèles théoriques alors de plus en plus complexes. On peut mentionner :

- la distribution angulaire des électrons photoémis, dont les premières études sont effectuées par [Cooper et Zare \(1968\)](#) sur le plan théorique et par [Hall et Siegel \(1968\)](#) expérimentalement ;
- la section efficace de photoionisation résolue en niveaux électroniques, appelée section efficace partielle et plus directement reliée aux probabilités de transition calculées théoriquement. [Lynch et al. \(1973\)](#) puis [Houlgate et al. \(1974\)](#) montrent alors expérimentalement que l'ionisation depuis la couche 3s de l'argon présente un minimum, prévu théoriquement par [Amusia et al. \(1972\)](#) et résultant de corrélations électroniques avec la couche 3p qui elle-même possède un minimum de Cooper. Ce point sera discuté plus loin.

Dans les années 1980, des minima de Cooper sont mis en évidence dans des systèmes moléculaires, comme  $\text{CCl}_4$  ([Carlson et al., 1982](#)) ou des halogénures d'hydrogène ([Carlson et al., 1984](#)), ainsi que dans des solides, comme des métaux de transition ([Abbati et al., 1983](#)) ou l'interface entre un métal et un semi-conducteur ([Rossi et al., 1983](#)).



À la fin des années 1980 et au cours des années 1990, le développement des sources laser pulsées accordables dans le domaine visible/UV proche a permis de sonder de nouvelles transitions, via notamment la spectroscopie REMPI (*Resonant Enhanced Multiphoton Ionization*) évoquée dans le chapitre 2. De nouveaux minima de Cooper ont alors été mis en évidence au sein de molécules excitées. On peut citer le cas de la molécule NO étudiée par [Park et Zare \(1994\)](#).

Mais cet apport des sources lasers est probablement anecdotique en comparaison de celui qui conduit à la découverte du phénomène de génération d'harmoniques d'ordre élevé (décrit plus en détail dans le chapitre 1), dont le spectre d'émission contient une partie des structures spectroscopiques de l'atome du milieu de génération. Ainsi, le minimum de Cooper de l'argon a été mis en évidence relativement tôt dans des spectres harmoniques ([L'Huillier et Balcou, 1993](#) ; [Wahlström et al., 1993](#)) et étudié plus systématiquement au cours des années 2000 ([Minemoto et al., 2008](#) ; [Wörner et al., 2009](#) ; [Higuet et al., 2011](#)).

Il a fallu attendre le développement de la spectroscopie attoseconde pour pouvoir mesurer la phase spectrale au niveau de résonances ou autres structures comme les minima de Cooper, permettant de résoudre les dynamiques électroniques impliquées à leur échelle de temps propre. Les études présentées ici s'inscrivent dans ce cadre.

### 4.1.2 Mise en évidence

L'idée de cette section est d'expliquer de manière générale l'origine mathématique de l'apparition de minima de Cooper. On s'intéresse à la photoionisation d'un atome par une onde lumineuse de polarisation linéaire. D'un point de vue quantique, cela correspond à réaliser une transition d'un état lié de fonction d'onde électronique  $\psi_i$  et de nombres quantiques  $(n_i, l_i, m_i)$  vers un état du continuum de fonction d'onde  $\psi_f$  d'énergie  $\varepsilon > 0$  et de moment orbital  $l_f$  et magnétique  $m_f$ . Le spin est négligé ici par simplicité. La probabilité de transition est souvent exprimée au moyen de sa section efficace d'absorption  $\sigma$ , elle-même reliée au moment de transition  $M$  par :

$$\sigma \propto |M|^2 = |\langle \psi_f | T | \psi_i \rangle|^2, \quad (4.1)$$

avec  $T$  la partie de l'Hamiltonien représentant l'influence du champ électrique de l'impulsion lumineuse incidente. En jauge longueur et dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique on peut l'écrire ainsi :

$$T = -q\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = +q_e E(t)z, \quad (4.2)$$

avec le champ  $\mathbf{E}$  polarisé linéairement selon l'axe  $z$  et  $q_e$  la charge élémentaire.

On se place à présent dans le cadre de l'approximation du champ central, qui suppose que l'électron étudié ressent la présence d'un potentiel moyen correspondant au potentiel du noyau écranté par les autres électrons et qui ne dépend que de sa distance au centre de masse  $r$ . En se plaçant dans un système de coordonnées sphériques, adapté à cette symétrie, on peut alors séparer les variables radiale  $r$  et angulaires  $(\theta, \phi)$  lors de la résolution de l'équation de Schrödinger et écrire les fonctions d'onde  $\psi_i$  et  $\psi_f$  sous la forme d'un produit :

$$\begin{cases} \psi_i(r, \theta, \phi) = R_{n_i l_i}(r) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi) \\ \psi_f(r, \theta, \phi) = R_{\varepsilon l_f}(r) Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \phi) \end{cases} \quad (4.3)$$

Les fonctions  $Y_l^m(\theta, \phi)$  correspondent aux harmoniques sphériques. On note que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes, il n'y a qu'un seul électron interagissant avec le noyau de charge  $+Zq_e$ . Le potentiel est donc réellement central et l'écriture des fonctions d'onde sous cette forme n'est donc pas une approximation.

Si maintenant on remarque que  $z = r \cos(\theta) \propto r Y_1^0(\theta, \phi)$ , le moment de transition peut également se séparer en une contribution radiale et une contribution angulaire, ce qui donne :

$$\begin{cases} M_r = \langle R_{\varepsilon l_f}(r) | r | R_{n_i l_i}(r) \rangle \\ M_{\theta, \phi} \propto \langle Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \phi) | Y_1^0(\theta, \phi) | Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi) \rangle \end{cases} \quad (4.4)$$

Les conditions pour que  $M_{\theta, \phi}$  soit non nul traduisent la conservation des moments orbital  $l$  et magnétique  $m$  et aboutissent aux règles de sélection dipolaires électriques  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta m = 0$ . Quant à  $M_r$  on peut l'écrire également :

$$M_r = \int_0^\infty dr R_{\varepsilon l_f}(r) r R_{n_i l_i}(r) r^2. \quad (4.5)$$

Le facteur  $r^2$  vient de l'intégration selon  $r$  en coordonnées sphériques. Pour s'en affranchir, on peut écrire aussi :

$$M_r = \int_0^\infty dr P_{\varepsilon l_f}(r) r P_{n_i l_i}(r) \quad (4.6)$$

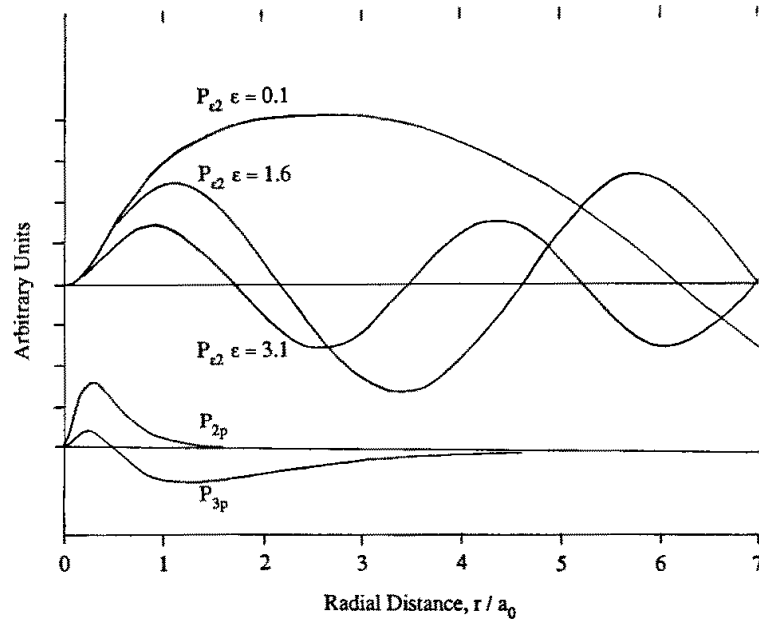
avec  $P_{n_i l_i}(r) \equiv r R_{n_i l_i}(r)$  et  $P_{\varepsilon l_f}(r) \equiv r R_{\varepsilon l_f}(r)$ . La valeur de  $M_r$  dépend donc du recouvrement de ces deux fonctions radiales. Or, ces dernières peuvent *a priori* changer de signe avec  $r$ , contribuant tantôt positivement tantôt négativement à l'intégrale de l'équation 4.6.

La figure 4.2, extraite de l'article de Carlson et al. (1986) permet d'illustrer ceci dans le cas de l'argon. Les fonctions des états initiaux  $P_{2p}$  et  $P_{3p}$  y sont représentées, ainsi que quelques fonctions du continuum ( $l_f=2$ ) pour trois valeurs d'énergie  $\varepsilon$  exprimées en Rydberg (1 Ry  $\approx$  13,6 eV).

De manière générale, le nombre de nœuds d'une orbitale ( $n, l$ ) est égal à  $n - l - 1$ . Ainsi les seules orbitales n'ayant pas de nœud sont celles pour lesquelles  $l = n - 1$ , soit  $1s, 2p, 3d, 4f$ , etc. Une orbitale  $3p$  possède ainsi  $3 - 1 - 1 = 1$  nœud. C'est ce que l'on observe sur la figure 4.2. On constate par ailleurs que les fonctions du continuum oscillent d'autant plus que leur énergie est élevée.

Considérons à présent le recouvrement de  $P_{3p}$  avec  $P_{\varepsilon 2}$  à l'aide de cette figure. À faible énergie d'électron ( $\varepsilon = 0, 1$  Ry),  $P_{\varepsilon 2}$  est positif sur toute la gamme de  $r$  où  $P_{3p}$  est non nul et  $P_{3p}$  est majoritairement négatif.  $M_r$  est donc négatif. Lorsque l'énergie  $\varepsilon$  augmente, le premier nœud de  $P_{\varepsilon 2}$  se rapproche de  $r = 0$  augmentant la région où  $P_{\varepsilon 2}$  et  $P_{3p}$  sont tous deux négatifs, contribuant positivement à  $M_r$ . À une certaine énergie la contribution positive l'emporte :  $M_r$  s'annule et devient positif, annulant de fait la section efficace  $\sigma$ , qui passe donc par un minimum avant d'augmenter à nouveau à plus haute énergie : c'est un minimum de Cooper.

Dans le cas de  $P_{2p}$ , on observe que le recouvrement avec  $P_{\varepsilon 2}$  est toujours positif.  $M_r$  ne change donc pas de signe et la section efficace ne passe pas par un minimum.



**Fig. 1.** The bound  $2p$  and  $3p$  radial wave functions for Ar are shown, together with the continuum  $kd$  wave function at 0.1, 1.6 and 3.1 Ry photoelectron energy. The radial matrix elements  $\langle P_{n_l} | r | P_{i_l} \rangle$  for the  $3p$  orbital can be seen to be negative below the Cooper minimum at 0.1 Ry from the sign of the wave function. The matrix element becomes positive as the node of the continuum wave function moves to smaller radial distances where one has the negative continuum function times the negative  $3p$  weighted by  $r$  giving an overwhelming positive contribution as is the case at 3.1 Ry, which is above the Cooper minimum Whitley [23]

FIGURE 4.2 – Figure extraite de l'article de Carlson et al. (1986) montrant quelques fonctions radiales liées (argon) et du continuum.

D'après Cooper (1962), il semble nécessaire que  $P_{n_l i_l}(r)$  change de signe et possède donc au moins un nœud (ailleurs qu'en  $r = 0$ ). Ainsi, toutes les orbitales autres que  $1s$ ,  $2p$ ,  $3d$ ,  $4f$ , etc. peuvent *a priori* présenter un minimum de Cooper. Cette condition a plus tard été affinée par une étude systématique du moment  $M_r$  (et de la fonction  $R_i$ ) au sein d'une large variété d'atomes, menée par Manson (1985) et débouchant notamment sur les conclusions suivantes :

- aucun minimum n'apparaît dans l'atome d'hydrogène (ou dans les atomes/ions hydrogénoïdes), que l'on parte de l'état fondamental ou d'un état excité, en raison de la nature purement coulombienne du potentiel d'attraction de l'électron (Fano et Cooper, 1968) ;
- l'ionisation depuis la couche  $2s$  ne donne pas de minimum (Fano et Cooper, 1968), excluant ainsi le néon à l'état fondamental des candidats possibles ;
- dans un état initial de moment orbital  $l > 0$  ( $p$ ,  $d$ ,  $f$  ou supérieur) la transition se fait par deux canaux :  $l \rightarrow \varepsilon(l - 1)$  et  $l \rightarrow \varepsilon(l + 1)$ . Il se trouve que seul le second canal peut donner lieu à un minimum (Fano et Cooper, 1968) lorsque l'on part de l'état fondamental ;

- en partant de l'état fondamental de l'atome, il y a tout au plus un minimum par sous-couche considérée (Manson, 1985). Ce n'est pas le cas en partant d'états excités, où par exemple Lahiri et Manson (1982) montrent que deux minima sont associés à la transition  $9d \rightarrow \varepsilon f$  dans le césium. Ils montrent en même temps que la transition  $9d \rightarrow \varepsilon p$  présente également un minimum.

On constate que parmi les gaz rares, le plus petit atome possédant un minimum de Cooper en partant de son état fondamental est l'argon, sur lequel un intérêt considérable a donc été porté (et continue de l'être), entre autres car il présente des effets relativistes moins importants que pour le krypton ou le xénon.

### 4.1.3 Cas de l'argon

#### 4.1.3.1 Ionisation depuis la couche 3p

Lors de la photoionisation de la couche  $3p$  ( $l = 1$ ) de l'argon, d'après les règles de sélection dipolaires électriques, il est possible d'effectuer une transition soit vers un état  $\varepsilon s$  ( $l = 0$ ), soit vers un état  $\varepsilon d$  ( $l = 2$ ). La transition vers le second est prépondérante selon les règles de propension de Fano. Comme indiqué plus haut, l'amplitude de transition associée au canal  $3p \rightarrow \varepsilon d$  passe par zéro et change de signe lorsque l'énergie des électrons augmente. L'amplitude de transition du canal  $3p \rightarrow \varepsilon s$ , en revanche, est relativement faible mais constante avec l'énergie des électrons. Si on regarde dans une direction de l'espace donnée (vecteur d'onde final de l'électron  $\mathbf{k}$  fixé), ces deux canaux vont interférer, jusqu'à annuler complètement la section efficace d'ionisation pour certains angles d'éjection de l'électron. En revanche, si on considère toutes les directions d'émission à la fois (c'est-à-dire que l'on intègre les électrons angulairement), les deux canaux sont sommés de manière incohérente. Un minimum apparaît alors dans la section efficace lorsque l'amplitude de la transition  $3p \rightarrow \varepsilon d$  s'annule, mais la présence du canal  $3p \rightarrow \varepsilon s$  empêche la section efficace de s'annuler complètement. C'est ce qu'on observe sur la figure 4.3.

La position de ce minimum est, en énergie de photon, de  $\sim 49$  eV pour des mesures en photoionisation (voir figure 4.3). Dans le cas de la photo-recombinaison, c'est-à-dire en étudiant le spectre HHG de l'argon, la position de ce minimum se décale à une énergie de  $\sim 54$  eV (Higuet et al., 2011 ; Alexandridi, 2018). Higuet et al. (2011) ont expliqué cette différence par deux effets. Tout d'abord, lors du processus HHG, la recombinaison des électrons se produit dans une direction privilégiée, qui est celle de la polarisation du champ IR de génération. Cette directivité induit des interférences entre les deux canaux, déplaçant ainsi la position du minimum. Dans ce cas, la comparaison devrait donc plutôt être faite avec la section efficace différentielle (dans une direction donnée) et non la section efficace totale. Ensuite, la structure du paquet d'ondes qui se recombine est affectée par le potentiel ionique, ce qui induit un décalage supplémentaire de ce minimum.

#### 4.1.3.2 Ionisation depuis la couche 3s

Considérons à présent la transition  $3s \rightarrow \varepsilon p$ . D'après les conditions énoncées plus haut, l'éjection directe d'un électron  $3s$  ne doit en principe pas conduire à l'apparition d'un minimum de Cooper. Pourtant, un minimum est observé expérimentalement vers 43 eV d'énergie de photon (ou  $\sim 14$  eV d'énergie de photoélectron), comme on le voit sur la figure 4.3. Il est en fait la

conséquence de corrélations électroniques entre les sous-couches 3s et 3p (en anglais *intershell correlations*). En effet, le moment de transition  $M_{\text{tot}}$  associé à l'ionisation de la couche 3s peut être écrit comme la somme de deux termes (Amusia et al., 1972 ; Amus'ya et Ivanov, 1987) :

$$M_{\text{tot}} = \langle \varepsilon p | \hat{d} | 3s \rangle + \langle \varepsilon p | \hat{D}^{\text{corr}} | 3s \rangle. \quad (4.7)$$

Le premier terme est l'élément de matrice correspondant à la transition directe d'un électron 3s vers le continuum (*single particle transition*). Le second terme correspond à une ionisation indirecte à travers l'excitation virtuelle d'un électron 3p, c'est-à-dire par les transitions successives  $ns^2 np^6 \rightarrow ns^2 np^5 \varepsilon' d \rightarrow ns np^6 \varepsilon p$ . Ces deux termes sont de signes opposés. À basse énergie, c'est-à-dire juste au-dessus du seuil d'ionisation du niveau 3s, c'est le second terme qui domine. Lorsque l'énergie augmente, la contribution de ce terme diminue fortement car la probabilité d'ionisation d'un électron 3p baisse également, de par la présence du minimum de Cooper. Le moment  $M_{\text{tot}}$  finit donc par s'annuler et changer de signe, faisant apparaître un minimum dans la section efficace d'ionisation  $\sigma_{3s \rightarrow \varepsilon p} \propto |M_{\text{tot}}|^2$ . Ce minimum peut être interprété physiquement comme un effet d'écrantage du champ électromagnétique par la sous-couche 3p, plus externe que la sous-couche 3s.

Ce minimum, bien qu'il ne soit pas une réplique exacte de celui observé dans le cas de l'ionisation de la sous-couche 3p, est cependant intimement lié à ce dernier. Il porte ainsi le nom de « minimum de Cooper 3s ». On remarque sur la figure 4.3 que ce minimum est beaucoup plus étroit et profond que le minimum 3p car résultant d'une interférence destructive.

### 4.1.3.3 Satellites

Aux énergies de photon implicitement considérées ici, de quelques dizaines d'électrons-volts, d'autres processus que l'ionisation directe peuvent se produire et font apparaître des pics supplémentaires dans les spectres de photoionisation. Parmi ces pics « satellites » se trouvent les canaux de *shake-up* qui résultent de différents phénomènes de corrélation électronique (Becker et al., 1988 ; Wijesundera et Kelly, 1989). Deux d'entre eux seront discutés plus loin :

- $3s^2 3p^4(^1D)4p(^2P)\varepsilon d/\varepsilon s$ , appelé 4p dans ce qui suit, qui résulte de l'éjection d'un électron 3p, entraînant la promotion d'un second électron 3p vers la sous-couche 4p ;
- $3s^2 3p^4(^1D)3d(^2S)\varepsilon p$ , appelé 3d dans ce qui suit, qui résulte de l'éjection d'un électron 3p, entraînant la promotion d'un second électron 3p vers la sous-couche 3d. Ce canal présente également un minimum en raison de son couplage avec la sous-couche 3s, visible sur la figure 4.3.

Le tableau 4.1 récapitule les énergies d'ionisation des différents canaux présentés ici.

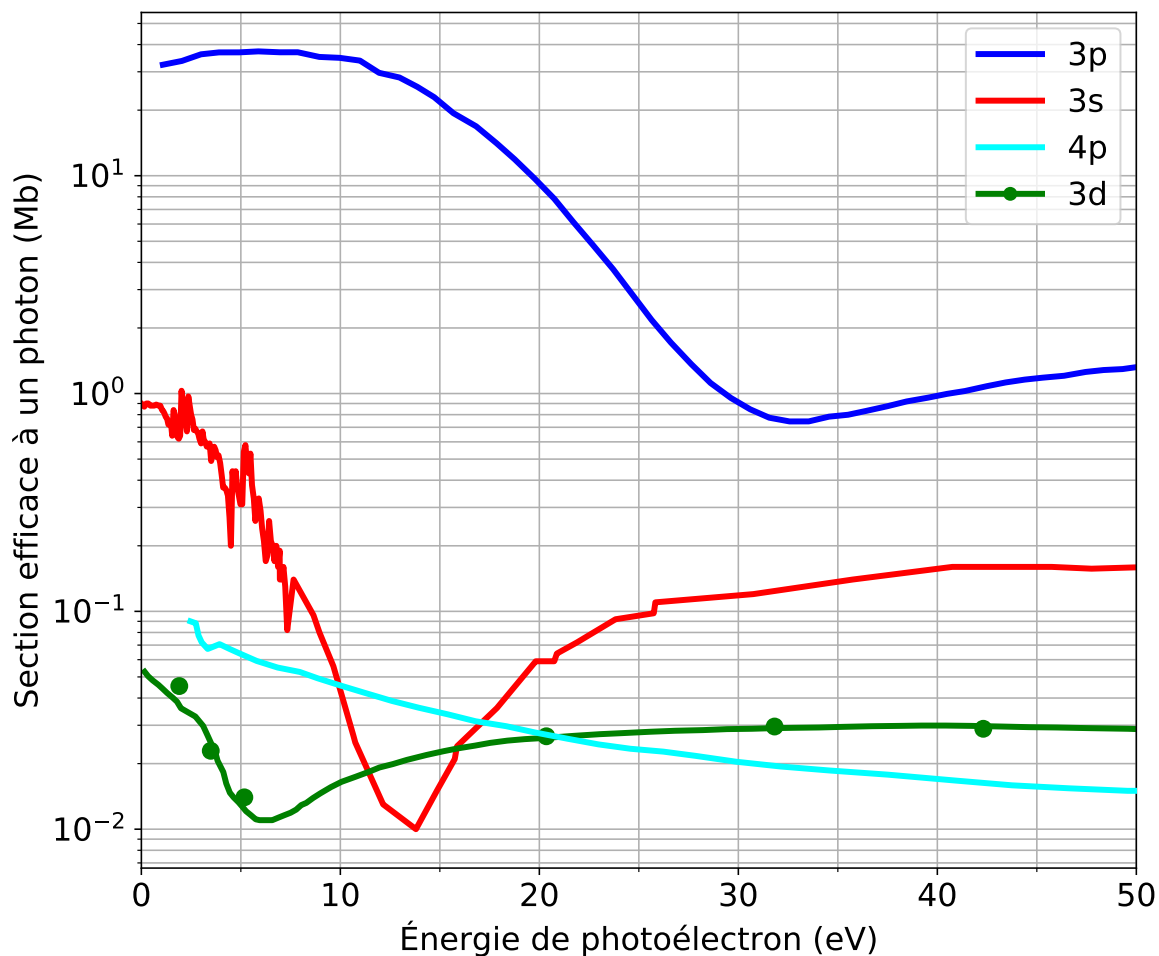


FIGURE 4.3 – Sections efficaces partielles de photoionisation pour les couches de valence  $3p$  (en bleu, tiré de Samson et Stolte, 2002) et  $3s$  (en rouge, tiré de Möbus et al., 1993) ainsi que pour les canaux *shake-up*  $3d$  (points verts tirés de Becker et al. (1988), courbe verte de Wijesundera et Kelly (1989)) et  $4p$  (en cyan, tiré de Wijesundera et Kelly, 1989).

Canal (nom complet)	Canal (nom abrégé)	Énergie d'ionisation (eV)
$3s^2 3p^5(^2P)\epsilon d/\epsilon s$	$3p$	15,76
$3s 3p^6(^2S)\epsilon p$	$3s$	29,24
$3s^2 3p^4(^1D)4p(^2P)\epsilon d/\epsilon s$	$4p$	37,15
$3s^2 3p^4(^1D)3d(^2S)\epsilon p$	$3d$	38,60

TABLEAU 4.1 – Énergies d'ionisation associées aux différents canaux de l'argon discutés ici.

## 4.2 Mesures de délais d'ionisation au niveau des minima de Cooper 3s et 3p de l'argon

### 4.2.1 Introduction

Plusieurs études expérimentales se sont penchées sur la variation du délai d'ionisation au niveau de minima de Cooper. En photo-recombinaison (spectroscopie harmonique), on peut mentionner [Higuet et al. \(2011\)](#) et [Azoury et al. \(2019\)](#) dans l'argon, ainsi que [Scarborough et al. \(2018\)](#) dans CH<sub>3</sub>Cl. En photoionisation, seul l'argon a été étudié expérimentalement jusqu'ici, avec trois séries d'expériences :

- [Klünder et al. \(2011\)](#) et [Guénot et al. \(2012\)](#) mesurant la différence de délai entre les sous-couches 3*p* et 3*s*, mais sur une gamme spectrale très limitée (34–40 eV), comprenant le début du minimum 3*s* et excluant le minimum 3*p* ;
- sur une gamme spectrale similaire, [Sabbar et al. \(2015\)](#) mesurant la différence de délai entre les couches de valence 3*p* de l'argon et 2*p* du néon ;
- [Palatchi et al. \(2014\)](#) mesurant le délai 3*p* seulement, sur une gamme couvrant son minimum de Cooper (30–70 eV environ).

Le fait de mesurer des délais d'ionisation entre sous-couches d'un même atome présente pour avantage d'être auto-référencé (voir section suivante). Cette démarche a été également utilisée par [Isinger et al. \(2017\)](#), où une mesure de délais entre les niveaux 2*p* et 2*s* a été effectuée. Le résultat est un délai relatif  $\tau_{2s} - \tau_{2p}$  négatif sur une plage spectrale allant de 70 à 110 eV environ.

L'idée a été de réaliser des mesures du même genre, mais au niveau des couches 3*s* et 3*p* de l'argon, bien plus riches spectroscopiquement en raison des minima de Cooper 3*p* et 3*s*, celui du canal 3*s* étant une signature des corrélations électroniques entre sous-couches.

L'objectif des expériences présentées ici a donc été d'étendre la gamme spectrale par rapport aux mesures effectuées jusqu'ici pour couvrir ces deux régions d'intérêt. Des études théoriques ont été menées afin de prédire la valeur des délais d'ionisation attendus ([Klünder et al., 2011](#) ; [Guénot et al., 2012](#) ; [Kheifets, 2013](#) ; [Magrakvelidze et al., 2015](#) ; [Dahlström et Lindroth, 2016](#) ; [Bray et al., 2018](#)). Dans le cas du minimum 3*s*, les valeurs obtenues peuvent être très différentes en fonction des modèles et plus particulièrement de la manière dont les corrélations électroniques sont prises en compte. Les résultats obtenus ici constituent donc un test sévère très important pour ces modèles.

### 4.2.2 Mise en œuvre expérimentale

Le dispositif expérimental utilisé est celui présenté chapitre 1 (voir notamment le figure 1.8 page 27) et les mesures de délai d'ionisation ont été effectuées par la technique RABBIT (voir chapitre 3). En pratique, 90 % de l'énergie du faisceau initial de 7 mJ sont focalisés sur une cellule de 10 mm de long (selon l'axe du faisceau) contenant du néon au moyen d'une lentille plano-convexe de longueur focale  $f = 2$  m afin de générer un train d'impulsions attosecondes (appelée impulsion XUV dans ce qui suit). Les 10 % d'énergie restants sont utilisés pour le faisceau d'habillage.



Les impulsions XUV et d'habillage sont recombinaées dans le MBES et interagissent avec un jet de gaz d'argon. Le peigne des différentes harmoniques composant l'impulsion XUV crée un paquet d'ondes électronique à partir des états  $3s$  et  $3p$ . L'ajout de l'infrarouge d'habillage va créer des répliques de ces paquets d'ondes qui vont pouvoir interférer, faisant apparaître des pics satellites (*sidebands*) au niveau des ordres harmoniques pairs et osciller à deux fois la fréquence laser fondamentale lorsque l'on scanne le retard entre XUV et habillage. La modulation du signal d'un pic satellite d'ordre  $n$  pour un canal d'ionisation  $i$  ( $3s$  ou  $3p$ ) peut alors s'écrire comme (voir chapitre 3) :

$$SB_{n,i}(\tau) = A_{n,i} + B_{n,i} \cos[2\omega_0\tau - \Delta\phi_n^{\text{XUV}} - \Delta\phi_{n,i}^{\text{A}}], \quad (4.8)$$

où  $\Delta\phi_n^{\text{XUV}} = \Phi_{n+1} - \Phi_{n-1}$  est la différence de phase entre deux harmoniques consécutives et  $\Delta\phi_{n,i}^{\text{A}}$  est le terme de phase « atomique ». Comme indiqué au chapitre 3, ce dernier se décompose en deux termes :  $\Delta\phi_{n,i}^{\text{A}} = \Delta\eta_{n,i} + \Delta\Phi_{n,i}^{\text{CC}}$  avec  $\eta_{n,i}$  la phase de diffusion dépendante du canal  $i$  et  $\Phi_{n,i}^{\text{CC}}$  le déphasage induit par l'ajout du champ d'habillage. À nouveau, ces termes de phase peuvent être exprimés sous forme de délais de groupe par la relation :

$$\tau = \frac{\partial\Phi}{\partial E} \approx \frac{\Delta\Phi}{2\omega_0}, \quad (4.9)$$

avec en particulier  $\tau_{n,i}^{\text{W}} = \Delta\eta_{n,i}/2\omega_0$  le délai de Wigner. Étant donné que les photoélectrons  $3s$  et  $3p$  sont créés à partir des mêmes harmoniques, il est possible de s'affranchir de la contribution  $\tau_{\text{XUV}} = \Delta\phi_n^{\text{XUV}}/2\omega_0$  en calculant la différence entre les phases des pics satellites  $3s$  et  $3p$  pour un ordre harmonique donné, permettant ainsi d'obtenir directement  $\tau_{3s}^{\text{A}} - \tau_{3p}^{\text{A}}$ . Cet auto-référencement est une méthode très efficace pour extraire le terme de phase atomique en compensant exactement le terme de phase induit par la source XUV.

Photoioniser simultanément des électrons  $3s$  et  $3p$  signifie en pratique que le peigne harmonique va créer deux peignes de photoélectrons distincts (un peigne par canal) et l'ajout de l'IR d'habillage donnera finalement deux interférogrammes RABBIT superposés. Ceci présente deux difficultés :

- la section efficace de photoionisation est bien plus faible pour le canal  $3s \rightarrow \varepsilon p$  que pour le canal  $3p \rightarrow \varepsilon s/\varepsilon d$ , comme montré en figure 4.3. Au niveau du minimum  $3s$ , le rapport des sections efficaces est notamment d'un facteur 2000 environ ;
- la différence entre les énergies d'ionisation  $3s$  et  $3p$  vaut  $13,48 \text{ eV} = 9\omega_0 - 0,47 \text{ eV}$ , ce qui signifie que les pics harmoniques  $3s$  seront pratiquement noyés sous les pics satellites  $3p$ , en étant légèrement décalés vers les énergies plus élevées. De même pour les pics satellites  $3s$  avec les pics harmoniques  $3p$ .

Pour pallier ces difficultés, Klünder et al. (2011) et Guénot et al. (2012) ont isolé spectralement les deux spectrogrammes RABBIT en sélectionnant une gamme spectrale harmonique étroite (H21–H27) à l'aide d'une combinaison de filtres métalliques en aluminium et en chrome. Les harmoniques étaient alors générées dans l'argon afin de maximiser le signal. L'inconvénient majeur de cette approche est qu'elle empêche toute mesure au-delà de  $\sim 40 \text{ eV}$  d'énergie de photon en contraignant la gamme d'énergie disponible.

Dans cette étude, le néon a été choisi comme gaz de génération pour les mêmes raisons que dans le chapitre 2 : section efficace plate, énergie de coupure relativement élevée permettant de générer des harmoniques couvrant effectivement les régions des minima de Cooper  $3s$

( $\sim 43$  eV) et 3p ( $\sim 49$  eV). Pour compenser la plus faible efficacité de génération par rapport à l'argon et afin de maximiser le signal harmonique, une lentille de focale longue ( $f = 2$  m) a été choisie et confère un grand volume de génération. On note que cette longueur focale étant quatre fois plus grande que celle utilisée par Guénot et al. (2012), il en résulte un volume de génération seize fois plus grand (toutes conditions égales par ailleurs). Pour sélectionner la gamme spectrale la plus large, tout en bloquant le faisceau infrarouge de génération, un filtre en aluminium simple d'épaisseur 200 nm a été choisi. Sa bande passante d'environ 20–72 eV permet d'obtenir un spectre s'étendant alors des harmoniques H13 ( $E = 20,15$  eV) à H45 ( $E = 69,75$  eV). En revanche, les deux familles de photoélectrons sont alors pratiquement superposées. Le signal 3s se présente sous la forme d'épaulements sur le côté droit des pics du signal principal 3p, comme montré figure 4.4 (a) qui compare le spectre XUV+IR intégré en retard IR-XUV avec le spectre XUV seul. On observe effectivement un épaulement sur la partie droite des pics 3p, absent en l'absence d'IR, lorsqu'il n'y a pas de pics satellites. Sur la figure 4.4 (a), l'effet est le plus visible au niveau des pics harmoniques  $H_{n,3p}$ , pour lequel l'épaulement qui apparaît est dû aux pics satellites  $SB_{n+9,3s}$ . Ceci semble confirmer la présence des pics du canal 3s.

Afin de distinguer les contributions et extraire la phase spectrale des deux canaux, une analyse du type Rainbow-RABBIT est effectuée : l'amplitude et la phase des oscillations à  $2\omega_0$  sont extraites pour toutes les valeurs d'énergie sur l'ensemble de la gamme spectrale. Une illustration est montrée figures 4.4(b) et (c), aux mêmes énergies que pour la figure 4.4 (a) soit entre 16 eV et 22 eV d'énergie de photoélectron.

Après chaque pic 3p, un saut de phase soudain se produit. En principe, on attend un saut de  $\pi$  entre harmoniques et pics satellites consécutifs, qui s'explique par la conservation du nombre total d'électrons. En effet, l'intégrale du spectre d'électrons étant constante avec ou sans IR, l'apparition de pics satellites entraîne une diminution du signal des pics harmoniques. À un retard correspondant au maximum d'amplitude des pics satellites, l'amplitude des pics harmoniques est donc minimale et inversement lorsque l'amplitude des pics satellites est minimale. Autrement dit, les pics harmoniques et satellites oscillent en opposition de phase (en première approximation), d'où le saut de  $\pi$  en passant des harmoniques aux pics satellites.

Néanmoins, les sauts de phase observés figure 4.4 (c) se produisent presque 1 eV avant les pics 3p, toujours sur la droite des pics précédents et sont d'une amplitude inférieure à  $\pi$ , valeur effectivement atteinte au niveau des pics. À ces sauts de phase de  $\pi$  s'ajoutent des sauts supplémentaires, plus faibles que  $\pi$  et à un peu plus haute énergie que les pics 3p, résultant visuellement en une petite marche supplémentaire sur la figure 4.4 (c). Ces sauts ont pu être reproduits par une simulation simple (Alexandridi, 2018) prenant en compte les canaux 3p et 3s et dont le résultat est également tracé sur la figure. De plus, la position de ces sauts correspond aux épaulements montrés figure 4.4 (a). Ceci montre donc que la phase des oscillations du canal 3s peut effectivement être résolue et extraite, malgré les oscillations du canal 3p, très proches et beaucoup plus intenses. On note que ceci est rendu possible grâce à la haute résolution du MBES. Le fait que les pics 3s soient visibles en amplitude et phase à  $2\omega_0$  est probablement plus convaincant que dans le cas du spectrogramme intégré en retard (panel (a)), car d'une certaine manière un filtrage spectral a été effectué. En effet, on ne voit que ce qui oscille à  $2\omega_0$ , réduisant fortement la contribution du bruit. On observe également que les amplitudes à  $2\omega_0$  des harmoniques et pics

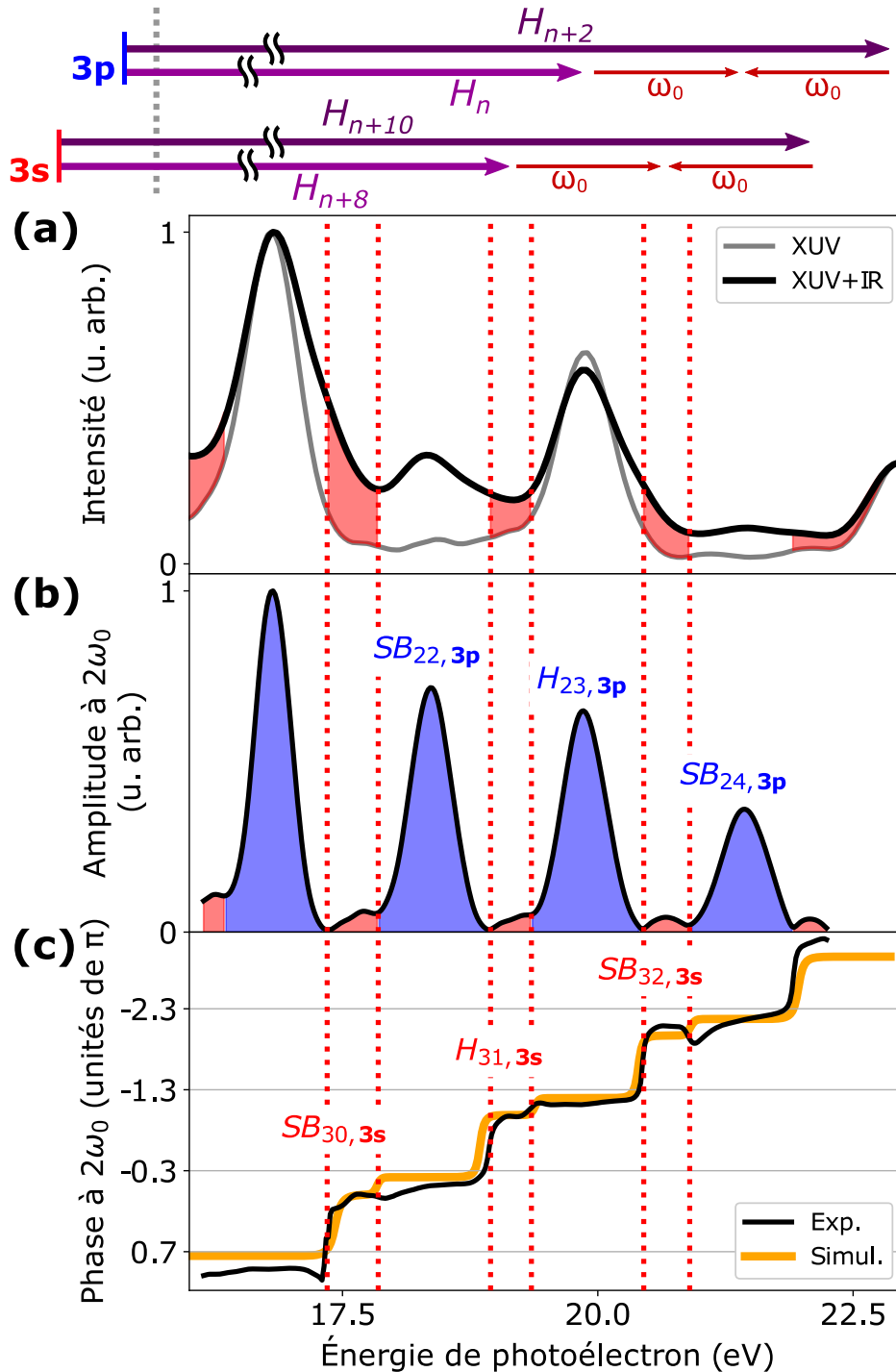


FIGURE 4.4 – (a) Spectre de photoélectrons XUV+IR (noir) obtenu par intégration en retard du spectrogramme RABBIT, comparé au spectre XUV seul (gris), mettant en évidence les épaulements au niveau des pics 3p attribués au signal 3s. Les transitions à un et deux photons correspondantes sont représentées au-dessus pour les deux canaux. (b) Amplitude et (c) phase des oscillations à  $2\omega_0$  extraites du spectrogramme RABBIT. Dans b), la phase expérimentale est comparée avec celle obtenue par une simulation décrite dans Alexandridi (2018). La position des pics 3s est représentée avec des pointillés/surfaces rouges tandis que la position des pics 3p avec des surfaces bleues. Les harmoniques sont notées « H » et les pics satellites « SB ».

satellites sont comparables, ce qui est tout à fait normal et prévisible. En conséquence, mesurer la phase d'un pic satellite 3s à côté d'une harmonique 3p est similaire en termes de rapports d'amplitudes que de mesurer la phase d'une harmonique 3s à côté d'un pic satellite 3p. Ceci n'est pas vrai lorsque l'on observe le signal total comme sur la figure 4.4 (a) : les pics satellites étant moins intenses que les harmoniques, un pic satellite 3s à côté d'une harmonique 3p sera beaucoup moins visible que la situation inverse. Dit d'une autre manière encore, l'information à  $2\omega_0$  ne possède pas d'arrière-plan parasite (en anglais *background free*).

## 4.2.3 Résultats

### 4.2.3.1 Présentation

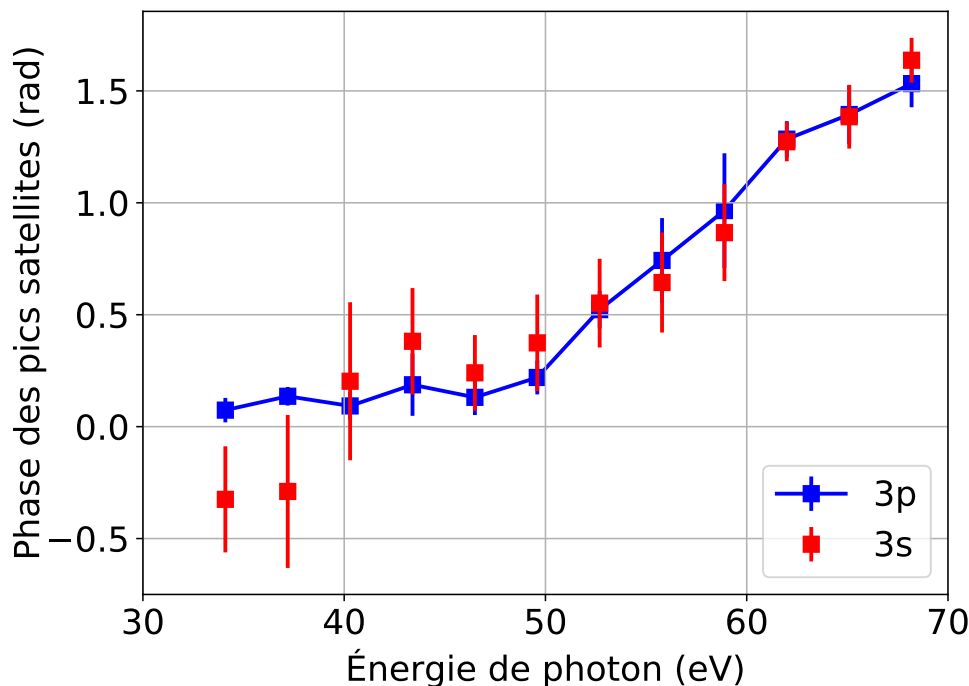


FIGURE 4.5 – Phase des pics satellites pour les canaux 3p (bleu) et 3s (rouge).

Les phases des pics satellites ont ainsi pu être extraites pour les deux canaux d'ionisation jusqu'au pic satellite  $SB_{44}$  ( $E_{\text{photon}} = 68,2$  eV) et sont tracées sur la figure 4.5. En pratique cela a consisté à localiser précisément les régions correspondant aux pics 3s ou 3p (comme par exemple les surfaces rouges et bleues de la figure 4.4 (b)). Dans ces régions, la phase est relativement plate (comme on le voit sur le panel (c) de la même figure) et il suffit alors de la moyennner en intégrant le signal en énergie (sur typiquement 400 meV) afin d'extraire une valeur de phase au meilleur rapport signal sur bruit possible. Pour ne pas dégrader la résolution énergétique des mesures lorsque l'énergie des photoélectrons augmente, des potentiels retardateurs (voir chapitre 1) entre 0 et 30 V ont été appliqués.

Pour les points les plus hauts (au-dessus de 60 eV d'énergie de photon), le rapport signal sur bruit est moindre en raison de l'intensité plus faible des harmoniques générées, situées en fin de plateau et début de coupure. Pour mesurer au mieux les phases correspondantes, un filtre en zirconium de 200 nm d'épaisseur est ajouté au filtre en aluminium, l'effet combiné des deux ne

laissant passer qu'une bande étroite entre 62 et 72 eV (voir figure 1.10 page 30), ayant pour effet de séparer clairement les spectrogrammes  $3p$  et  $3s$  comme l'avaient fait Klünder et al. (2011) et Guénot et al. (2012) à plus basse énergie. Les phases des pics satellites d'ordres 40, 42 et 44 ont ainsi pu être mesurées par cette méthode alternative et confirmer les valeurs obtenues avec un filtre en aluminium seul.

Chacune des valeurs tracées sur la figure 4.5 correspond à une moyenne sur les différentes séries de mesures effectuées et l'erreur indiquée correspond à son écart-type. Comme on pouvait s'y attendre, l'erreur est plus importante pour les phases  $3s$  en raison du faible signal de photo-électrons, en particulier au niveau du minimum de Cooper  $3s$  (vers 40 eV d'énergie de photon). Cette figure sert uniquement d'illustration, une analyse statistique détaillée étant effectuée plus loin.

On constate que ces phases sont dominées par une tendance linéaire qui n'est autre que la dérive de fréquence harmonique (*atto-chirp*)  $\Delta\Phi^{\text{XUV}}$ . Les écarts à cette tendance linéaire correspondent à  $\Delta\Phi_i^{\text{A}}$  ( $i$  désignant le canal  $3s$  ou  $3p$ ), quantité qui nous intéresse ici. Pour s'affranchir de cette contribution linéaire, on effectue la différence entre phases totales  $3s$  et  $3p$ . Les termes de phase  $\Delta\Phi^{\text{XUV}}$  se simplifient, ne laissant plus que  $\Delta\Phi_{3s}^{\text{A}} - \Delta\Phi_{3p}^{\text{A}}$ . D'après l'équation 4.9, en divisant cette quantité par  $2\omega_0$ , on peut l'exprimer sous forme de délais d'ionisation  $\tau_{3s}^{\text{A}} - \tau_{3p}^{\text{A}}$  représentés figure 4.6.

Cette figure constitue le résultat principal de ce chapitre et requiert un certain nombre de commentaires. Les valeurs correspondant aux expériences décrites plus haut sont tracées sous la forme de marqueurs orange. On constate qu'elles sont d'abord négatives, puis changent de signe vers 43 eV. Ceci indique que dans la gamme 34–41 eV, on a  $\tau_{3s}^{\text{A}} < \tau_{3p}^{\text{A}}$  et inversement dans la gamme 45–68 eV. Cette observation se différencie du cas du néon, où  $\tau_{2s}^{\text{A}} - \tau_{2p}^{\text{A}}$  reste négatif jusqu'à  $\sim 100$  eV (Isinger et al., 2017). Le signe positif dans l'argon semble ainsi témoigner de la présence des minima de Cooper  $3s$  et  $3p$ . À haute énergie, au-delà des régions de ces minima, où aucune structure n'est présente,  $\tau_{3s}^{\text{A}} - \tau_{3p}^{\text{A}}$  semble converger vers zéro.

#### 4.2.3.2 Extraction des phases des pics harmoniques

On constate que les erreurs de mesure, dont la méthode d'estimation est décrite plus loin, sont très grandes à basse énergie, en particulier dans la région du minimum de Cooper  $3s$ , où le signal du canal  $3s$  est extrêmement faible. Pour tenter de consolider les valeurs extraites, une analyse plus détaillée a été effectuée dans la région 34–43 eV. Ainsi sont également extraites les phases d'oscillation des pics harmoniques et les délais correspondants tracés sous forme de carrés orange sur la figure 4.6 pour les ordres 23, 25 et 27 (énergies de photon 35,65, 38,75 et 41,85 eV respectivement).

Comme discuté plus haut, les phases des pics harmoniques sont décalées d'environ  $\pi$  par rapport aux pics satellites voisins. Cependant, en calculant la différence  $\tau_{3s}^{\text{A}} - \tau_{3p}^{\text{A}}$ , les termes  $\pi$  se simplifient. Le délai qui en résulte est alors une valeur moyenne entre les délais des pics satellites voisins. C'est ce que l'on observe sur la figure 4.6, ce qui semble renforcer la cohérence des mesures dans cette région.

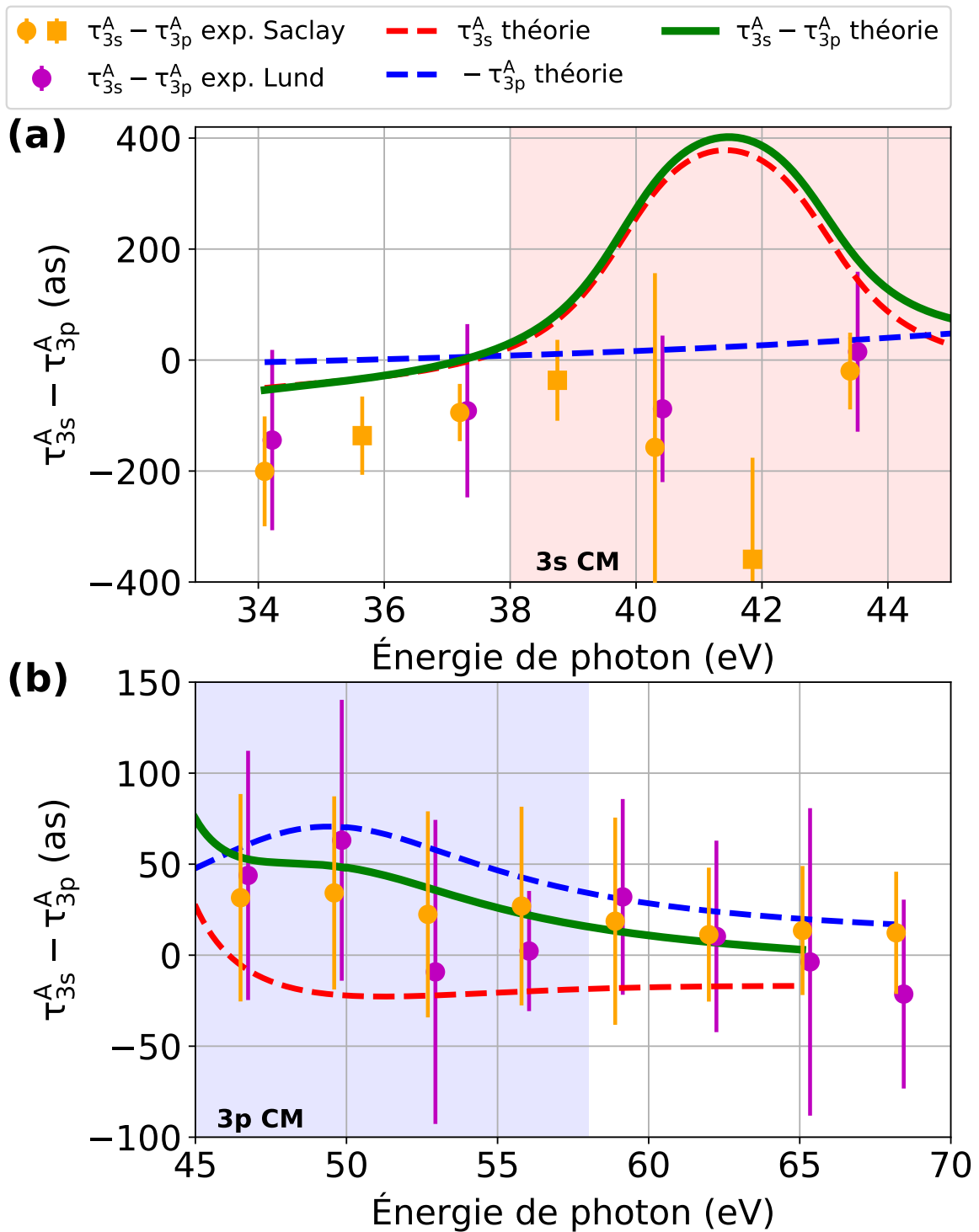


FIGURE 4.6 – Différence entre délais d'ionisation atomiques dans les régions des minima de Cooper (a) 3s et (b) 3p matérialisées par les surfaces rouge et bleue respectivement : valeurs expérimentales obtenues ici (en marqueurs orange, points pour les pics satellites, carrés pour les harmoniques) comparées aux résultats obtenus à Lund (points magenta) ainsi que des simulations (courbe verte). Cette dernière peut être décomposée en délais 3s (courbe rouge) et 3p (courbe bleue) seuls.

En voici par ailleurs une justification analytique. Ré-écrivons l'équation 4.8 plus en détail :

$$SB_{n,i} = |M_{n-1,i}|^2 + |M_{n+1,i}|^2 + 2|M_{n-1,i}||M_{n+1,i}| \times \cos(2\omega_0\tau - \Delta\Phi_n^{\text{XUV}} - \Delta\Phi_{n,i}^{\text{A}}) \quad (4.10)$$

$\Delta\Phi_{n,i}^{\text{A}}$  correspond alors à la différence de phase entre les éléments de matrice de transition dipolaire à deux photons  $M_{n\pm 1,i}$ . Supposons maintenant que l'on peut relier  $|M_{n\pm 1,i}|$  à la section efficace de photoionisation à un photon  $\sigma_{n\pm 1,i}$  par la relation :

$$|M_{n\pm 1,i}| \propto |\mathcal{E}_{n\pm 1}| \sqrt{\sigma_{n\pm 1,i}}, \quad (4.11)$$

où  $\mathcal{E}_{n\pm 1}$  désigne l'amplitude de l'harmonique  $n\pm 1$ . En première approximation, la modulation du signal harmonique peut être décrite par le transfert de population sur les pics satellites voisins :

$$H_{n+1,i} \approx \alpha |M_{n+1,i}|^2 - SB_{n,i}(\tau) - SB_{n+2,i}(\tau). \quad (4.12)$$

Le premier terme correspond à l'ordre zéro en photons IR et décrit l'absorption d'un photon XUV seul, que l'on peut exprimer comme l'équation 4.11, donc proportionnel au moment à deux photons. Le paramètre  $\alpha$  permet de tenir compte du rapport d'intensité entre pics harmoniques et satellites, autrement dit du rapport d'intensité entre transitions à un et deux photons, qui est typiquement de l'ordre de 10 (on rappelle que l'IR d'habillage est ajouté de manière perturbative à l'XUV). Les deux autres termes correspondent aux transitions impliquant des photons IR et indiquent le transfert de population vers les pics satellites  $n$  et  $n+2$ .

Si l'on suppose à présent que l'amplitude des harmoniques  $\mathcal{E}$  est constante dans la région spectrale considérée et que la section efficace  $\sigma_i$  l'est également, alors on a :

$$M_{n-1,i} = M_{n+1,i} = M_{n+3,i} = M_i, \quad (4.13)$$

ce qui permet, en utilisant les équations 4.10 et 4.12, d'écrire simplement :

$$H_{n+1,i}(\tau) = (\alpha - 4)|M_i|^2 - 4|M_i|^2 \times \cos\left(2\omega_0\tau - \frac{1}{2}[\Delta\phi_n^{\text{XUV}} + \Delta\phi_{n+2}^{\text{XUV}} + \Delta\phi_{n,i}^{\text{A}} + \Delta\phi_{n+2,i}^{\text{A}}]\right) \times \cos\left(\frac{1}{2}[\Delta\phi_n^{\text{XUV}} - \Delta\phi_{n+2}^{\text{XUV}} + \Delta\phi_{n,i}^{\text{A}} - \Delta\phi_{n+2,i}^{\text{A}}]\right) \quad (4.14)$$

$$= (\alpha - 4)|M_i|^2 - 4|M_i|^2 \cos\left(2\omega_0\tau - \frac{\theta_{n,i} + \theta_{n+2,i}}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_{n,i} - \theta_{n+2,i}}{2}\right) \\ = (\alpha - 4)|M_i|^2 + 4|M_i|^2 \cos\left(2\omega_0\tau - \frac{\theta_{n,i} + \theta_{n+2,i}}{2} + \pi\right) \cos\left(\frac{\theta_{n,i} - \theta_{n+2,i}}{2}\right) \quad (4.15)$$

avec  $\theta_{n,i}$  ( $\theta_{n+2,i}$ ) la phase totale du pic satellite  $n$  ( $n+2$ ). On constate donc que le pic de photoélectron harmonique  $H_{n+1,i}$  va osciller avec une phase totale égale à la moyenne de celles des pics satellites voisins avec un déphasage de  $\pi$ .



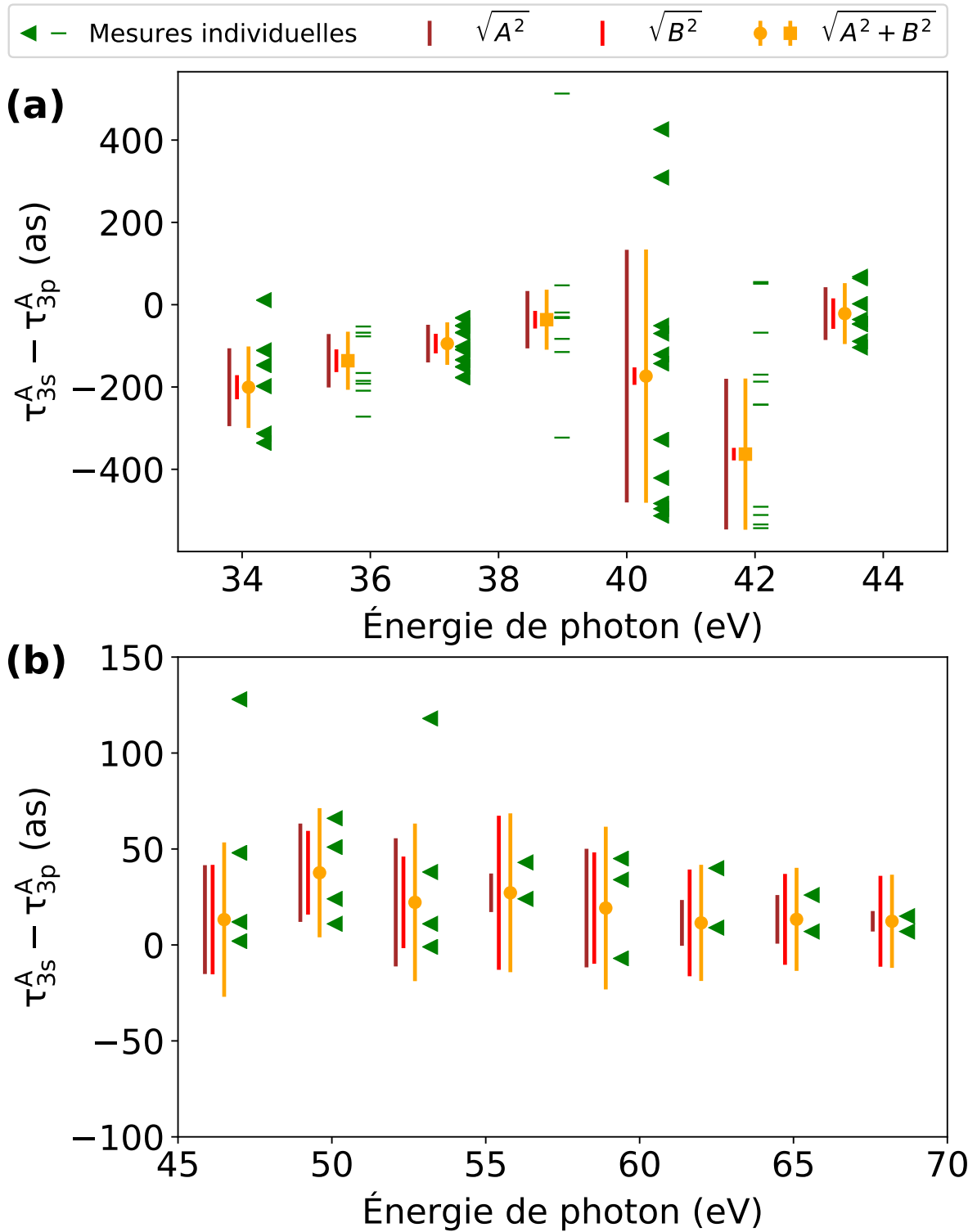


FIGURE 4.7 – Valeurs de délais issues de mesures individuelles (symboles verts, triangles pour les pics satellites, «-» pour les pics harmoniques) et contributions des termes  $A$  et  $B$  (lignes marron et rouges respectivement) comparées à l'erreur totale (ligne orange). Les symboles orange sont identiques à ceux de la figure 4.6 (carrés pour les pics harmoniques, points pour les pics satellites).

### 4.2.3.3 Statistiques et barres d'erreur

Les valeurs tracées sur la figure 4.6 sont le résultat d'une moyenne pondérée  $\bar{x}_w$  sur des mesures indépendantes  $x_i$  :

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\sigma_i^2}}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2}}, \quad (4.16)$$

avec  $\sigma_i$  l'écart-type estimé pour chaque mesure à l'aide du rapport signal sur bruit du pic à  $2\omega_0$  dans le domaine spectral (voir l'annexe C). On note que le nombre  $N$  de mesures effectuées peut être différent d'un pic satellite à l'autre, entre autres car plusieurs mesures ont été faites avec différentes valeurs du potentiel retard : si l'on considère par exemple le pic satellite  $SB_{22,3s}$ , l'énergie de photoélectron correspondante est  $E = 22 \times 1,55 - 29,24 = 4,86$  eV. Ainsi, ce pic n'est pas détecté dès que l'on applique un potentiel retard supérieur à cette valeur.

Pour calculer l'erreur totale  $\delta x$ , on utilise la formule :

$$\delta x = \sqrt{\frac{N \sum_{i=1}^N \frac{(x_i - \bar{x}_w)^2}{\sigma_i^2}}{(N-1) \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2}} + \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2}}} = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (4.17)$$

Le premier terme sous la racine ( $A^2$ ) représente une version pondérée de la variance (en anglais *weighted sample variance*), la pondération de chaque mesure correspondant à l'inverse de sa variance  $1/\sigma_i^2$ . Étant donné que le nombre de mesures effectuées est relativement faible (entre 5 et 10 selon les points), le second terme,  $B^2$ , a été ajouté. Il correspond à la variance de la moyenne pondérée et empêche  $\delta x$  d'être artificiellement bas lorsqu'en raison du faible nombre de points la dispersion se trouve être faible par un effet du hasard. Cette formule est dans l'esprit de l'équation 8 de Cattaneo et al. (2016) à l'exception du second terme qui ici confère une décroissance de  $\delta x$  en  $1/\sqrt{N}$ .

La figure 4.7 permet d'illustrer ceci en traçant d'une part les valeurs issues de mesures individuelles, d'autre part la contribution des termes  $A$  et  $B$  à l'erreur totale. Les symboles orange sont tracés de la même manière que sur la figure 4.6 et correspondent aux valeurs moyennes  $\bar{x}_w$  avec leur erreur  $\delta x$ . On observe qu'à basse énergie, le terme  $\sqrt{A^2}$  contribue majoritairement à l'erreur totale. Ce n'est pas le cas à haute énergie où au contraire c'est  $\sqrt{B^2}$  qui contribue majoritairement, probablement en raison du faible nombre de mesures effectuées.

Dans un premier temps, les résultats obtenus ont été comparés avec ceux de Klünder et al. (2011) et Guénot et al. (2012), au niveau des pics satellites 22, 24, et 26 (énergies de photon 34,1, 37,2 et 40,3 eV respectivement). Cette comparaison est présentée sous la forme du tableau 4.2. On constate un accord aux erreurs près, mais la très grande dispersion des valeurs de  $SB_{26}$ , visible sur la figure 4.7 (à 40,3 eV), a suscité une réflexion plus poussée, développée plus loin.

Dans un second temps, une comparaison a été effectuée avec des mesures effectuées à l'université de Lund (Suède) dans des conditions expérimentales similaires. Ces dernières sont tracées en magenta sur la figure 4.6. On constate un excellent accord entre les deux séries de mesures, renforçant donc leur fiabilité.

Expérience	$\tau_{3s}^A - \tau_{3p}^A$ (as)		
	$SB_{22}$	$SB_{24}$	$SB_{26}$
Klünder et al. (2011)	$-80 \pm 50$	$-100 \pm 50$	$10 \pm 50$
Guénot et al. (2012)	$-90 \pm 50$	$-110 \pm 50$	$-80 \pm 50$
Cette thèse	$-201 \pm 99$	$-95 \pm 52$	$-157 \pm 314$

TABLEAU 4.2 – Comparaison des mesures effectuées avec celles de Klünder et al. (2011) et Guénot et al. (2012) au niveau des pics satellites 22, 24 et 26.

#### 4.2.4 Comparaison avec les prédictions théoriques

Comme indiqué, la figure 4.6 montre également les résultats de calculs théoriques. Ces calculs ont été effectués par Jan Marcus Dahlström (université de Lund, Suède) et Eva Lindroth (université de Stockholm, Suède) avec lesquels ces études ont été effectuées en collaboration. Le modèle utilisé est de type *Random Phase Approximation with Exchange* ou RPAE (voir par exemple Amusia, 1990). De manière générale, la théorie RPAE permet de prendre en compte les effets de corrélations électroniques en introduisant des termes de couplage entre états électroniques lors de l'interaction d'un atome avec un champ électromagnétique. Dans le cas présenté ici, une version complète à deux photons deux couleurs (appelée 2P2C-RPAE) est utilisée spécifiquement (voir Vinbladh et al., 2019, pour plus de détails) pour s'adapter au mieux au schéma expérimental des mesures de type RABBIT. Sur la figure 4.6, les énergies des orbitales 3s et 3p ont été ajustées pour correspondre aux valeurs expérimentales et l'interaction des électrons avec les champs XUV et IR a été traitée en jauge longueur.

Les courbes rouges, bleues et vertes de la figure 4.6 représentent les courbes théoriques de  $\tau_{3s}^A$ ,  $-\tau_{3p}^A$  et  $\tau_{3s}^A - \tau_{3p}^A$  respectivement. Dans le cas du minimum de Cooper 3p, on constate une décroissance du délai jusqu'à environ  $-70$  as alors que pour le minimum de Cooper 3s, le délai augmente jusqu'à 400 as. Il est intéressant de noter que dans cette région, c'est le canal 3p qui joue le rôle de référence de par son délai régulier et sans structure, alors que dans la région du minimum de Cooper 3p c'est au contraire le canal 3s qui joue le rôle de référence. Cette permutation de référence constitue une des originalités des résultats présentés ici.

Pour le canal 3p, les délais calculés sont en accord, au moins qualitatif, avec les prédictions existantes (voir par exemple Kheifets, 2013 ; Dahlström et Lindroth, 2016 ; Magrakvelidze et al., 2015 ; Pi et Landsman, 2018) : ils sont légèrement négatifs sur une région spectrale relativement large centrée sur la position du minimum de Cooper 3p. En revanche, pour le canal 3s, les délais calculés au voisinage du minimum de Cooper 3s diffèrent fortement en amplitude et en signe selon le degré de corrélation électronique introduit. Certaines théories prévoient ainsi une évolution complètement opposée, avec un délai négatif maximum de  $-200$  as (Pi et Landsman, 2018). Ceci souligne l'importance cruciale de mesures précises de délais dans cette région spectrale, afin de valider/infirmer les différents modèles théoriques.

Dans la région du minimum de Cooper  $3p$  (45–68 eV), l'accord avec les expériences est excellent comme le montre la figure 4.6 (b). Aux points de plus basse énergie (34–39 eV), la théorie dévie légèrement de l'expérience, en apparence parallèlement à cette dernière (figure 4.6 (a)). Finalement, dans la région du minimum de Cooper  $3s$  (39–42 eV) un clair désaccord est constaté. Pour expliquer ce dernier, deux types d'explications sont possibles :

- les corrélations électroniques ne sont pas correctement prises en compte par le modèle théorique autour du minimum de Cooper  $3s$  ;
- le modèle théorique est correct et les mesures expérimentales ont été perturbées à basse énergie. Étant donné que les deux familles de mesures sont en accord, on peut vraisemblablement exclure une perturbation liée à des artefacts de mesure et considérer que les déviations observées ont une origine physique, qu'il convient alors d'identifier.

C'est la deuxième option qui a été considérée, en remarquant que des canaux de *shake-up* étaient également présents dans les spectres de photoélectrons et qu'ils pouvaient effectivement perturber les mesures expérimentales.

## 4.2.5 Discussion à basse énergie

Les canaux de *shake-up*  $4p$  et  $3d$  présentés dans la section 4.1.3 possèdent une section efficace d'ionisation à un photon comparable voire supérieure à celle du canal  $3s$  dans la région de son minimum de Cooper, comme on peut le voir sur la figure 4.3. Par ailleurs, à l'aide du tableau 4.1, on remarque que la différence d'énergies d'ionisation entre  $4p$  et  $3s$  vaut

$$7,91 \text{ eV} = 5\omega_0 + 0,16 \text{ eV}$$

et que celle entre  $3d$  et  $3s$  vaut

$$9,36 \text{ eV} = 6\omega_0 + 0,06 \text{ eV}.$$

Cela signifie que les pics  $SB_{n,3s}$ ,  $H_{n+5,4p}$  et  $SB_{n+6,3d}$  sont quasiment superposés sur les spectres de photoélectrons. En conséquence, les pics que l'on attribue au niveau  $3s$  sont en fait, dans la région du minimum de Cooper  $3s$ , une superposition de trois familles de pics :  $3s$ ,  $4p$  et  $3d$ . On note que cette superposition n'a pas lieu dans les expériences de Klünder et al. (2011) et Guénot et al. (2012) en raison du nombre restreint d'harmoniques utilisées, séparant ainsi les signaux de *shake-up* des signaux  $3s$  et  $3p$ .

### 4.2.5.1 Somme incohérente de termes oscillants

Plaçons-nous dans la gamme d'énergie 34–39 eV, où les canaux  $3s$  et  $4p$  sont dominants. On peut alors négliger la présence du canal  $3d$  et modéliser l'oscillation du signal mesuré par une somme incohérente de deux termes oscillants :

$$B_t \cos(2\omega_0\tau - \theta_t) = B_{n,3s} \cos(2\omega_0\tau - \theta_{n,3s}) + B_{n+5,4p} \cos(2\omega_0\tau - \theta_{n+5,4p} - \pi) \quad (4.18)$$

Le déphasage de  $\pi$  dans le dernier terme vient du fait que l'on modélise le signal d'un pic harmonique et non d'un pic satellite. En développant l'équation précédente, on obtient :

$$\begin{aligned} & B_t [\cos(2\omega_0\tau) \cos(\theta_t) + \sin(2\omega_0\tau) \sin(\theta_t)] \\ &= B_{n,3s} [\cos(2\omega_0\tau) \cos(\theta_{n,3s}) + \sin(2\omega_0\tau) \sin(\theta_{n,3s})] \\ &+ B_{n+5,4p} [\cos(2\omega_0\tau) \cos(\theta_{n+5,4p} + \pi) + \sin(2\omega_0\tau) \sin(\theta_{n+5,4p} + \pi)] \end{aligned} \quad (4.19)$$

Par identification des coefficients devant les facteurs  $\cos(2\omega_0\tau)$  et  $\sin(2\omega_0\tau)$ , il vient :

$$\begin{cases} B_t \cos(\theta_t) = B_{n,3s} \cos(\theta_{n,3s}) + B_{n+5,4p} \cos(\theta_{n+5,4p} + \pi) \\ B_t \sin(\theta_t) = B_{n,3s} \sin(\theta_{n,3s}) + B_{n+5,4p} \sin(\theta_{n+5,4p} + \pi) \end{cases} \quad (4.20)$$

$$(4.21)$$

Pour simplifier ces expressions, décalons toutes les phases de  $-\theta_{n,3s}$  et posons  $\delta_n = \theta_{n+5,4p} - \theta_{n,3s} + \pi$ . Cela donne :

$$\begin{cases} B_t \cos(\theta_t - \theta_{n,3s}) = B_{n,3s} + B_{n+5,4p} \cos(\delta_n) \\ B_t \sin(\theta_t - \theta_{n,3s}) = B_{n+5,4p} \sin(\delta_n) \end{cases} \quad (4.22)$$

$$(4.23)$$

Après ré-écriture :

$$\begin{cases} \sqrt{(4.22)^2 + (4.23)^2} \implies B_t = \sqrt{B_{n,3s}^2 + B_{n+5,4p}^2 + 2B_{n,3s}B_{n+5,4p} \cos(\delta_n)} \\ (4.23)/(4.22) \implies \tan(\theta_t - \theta_{n,3s}) = \frac{\sin(\delta_n)}{B_{n,3s}/B_{n+5,4p} + \cos(\delta_n)} \end{cases} \quad (4.24)$$

$$(4.25)$$

Il reste donc à estimer les paramètres  $B_{n,i}$  ainsi que  $\delta_n$  afin d'évaluer les grandeurs  $B_t$  et  $\theta_t$  (ou, de manière équivalente,  $\tau_t = \theta_t/2\omega_0$ ), correspondant respectivement à l'amplitude et à la phase effectives mesurées expérimentalement.

Pour estimer les coefficients  $B_{n,i}$ , on part de l'hypothèse faite à l'équation 4.11. En supposant que l'amplitude de chaque harmonique est constante  $\mathcal{E}_{n-1} \approx \mathcal{E}_{n+1} = \mathcal{E}$  et que la section efficace est relativement régulière localement, on peut écrire :

$$B_{n,i} = 2|M_{n-1,i}||M_{n+1,i}| = 2|\mathcal{E}| \sqrt{\sigma_{n-1,i} \sigma_{n+1,i}} \propto \sigma_{n,i}. \quad (4.26)$$

La modulation des termes oscillants des canaux 3s et 4p est donc estimée par leur section efficace à un photon. Quant à  $\delta_n$ , il s'écrit aussi :

$$\delta_n = \Delta\Phi_{n+5}^{\text{XUV}} - \Delta\Phi_n^{\text{XUV}} + \Delta\Phi_{n+5,4p}^{\text{A}} - \Delta\Phi_{n,3s}^{\text{A}} + \pi. \quad (4.27)$$

Les quantités  $\Delta\Phi_{n+5,4p}^{\text{A}}$  et  $\Delta\Phi_{n,3s}^{\text{A}}$  sont déterminées théoriquement et la différence  $\Delta\Phi_{n+5}^{\text{XUV}} - \Delta\Phi_n^{\text{XUV}}$  est estimée grâce à une mesure indépendante de la phase spectrale harmonique réalisée en photoionisant du néon, de section efficace plate et pour lequel les termes de phase atomique sont minimales aux énergies considérées. Sa valeur est  $\Delta\Phi_{n+5}^{\text{XUV}} - \Delta\Phi_n^{\text{XUV}} \approx 0,14\pi$ .

Le résultat de ce modèle simple est présenté sur la figure 4.8. On constate d'abord que l'accord entre délais théoriques et expérimentaux est amélioré en-dessous de 39 eV. Ensuite, on observe qu'à 39 eV la quantité  $B_t$  passe par un minimum relativement marqué, accompagné d'une variation du délai importante. On peut l'expliquer comme suit. D'une part cela correspond à l'endroit où l'on a  $B_{n,3s} \approx B_{n+5,4p}$ , d'autre part les valeurs de délai (respectivement phase) atomique  $\tau_{3s}^{\text{A}}$  ( $\Delta\Phi_{n,3s}^{\text{A}}$ ) et  $\tau_{4p}^{\text{A}}$  ( $\Delta\Phi_{n+5,4p}^{\text{A}}$ ) sont proches de zéro, ce qui donne :

$$\delta_n \approx \Delta\Phi_{n+5}^{\text{XUV}} - \Delta\Phi_n^{\text{XUV}} + \pi \approx 0,14\pi + \pi \approx \pi, \quad (4.28)$$

autrement dit, comme on peut le voir sur l'équation 4.24, les termes qui constituent  $B_t$  vont se compenser pour l'annuler et donner ce minimum, et un changement de signe va se produire dans l'équation 4.25, donnant un saut de phase de l'ordre de  $\pi$ , qui se traduit en délai par un saut de 667 as qui apparaît clairement sur la figure 4.8 (b).

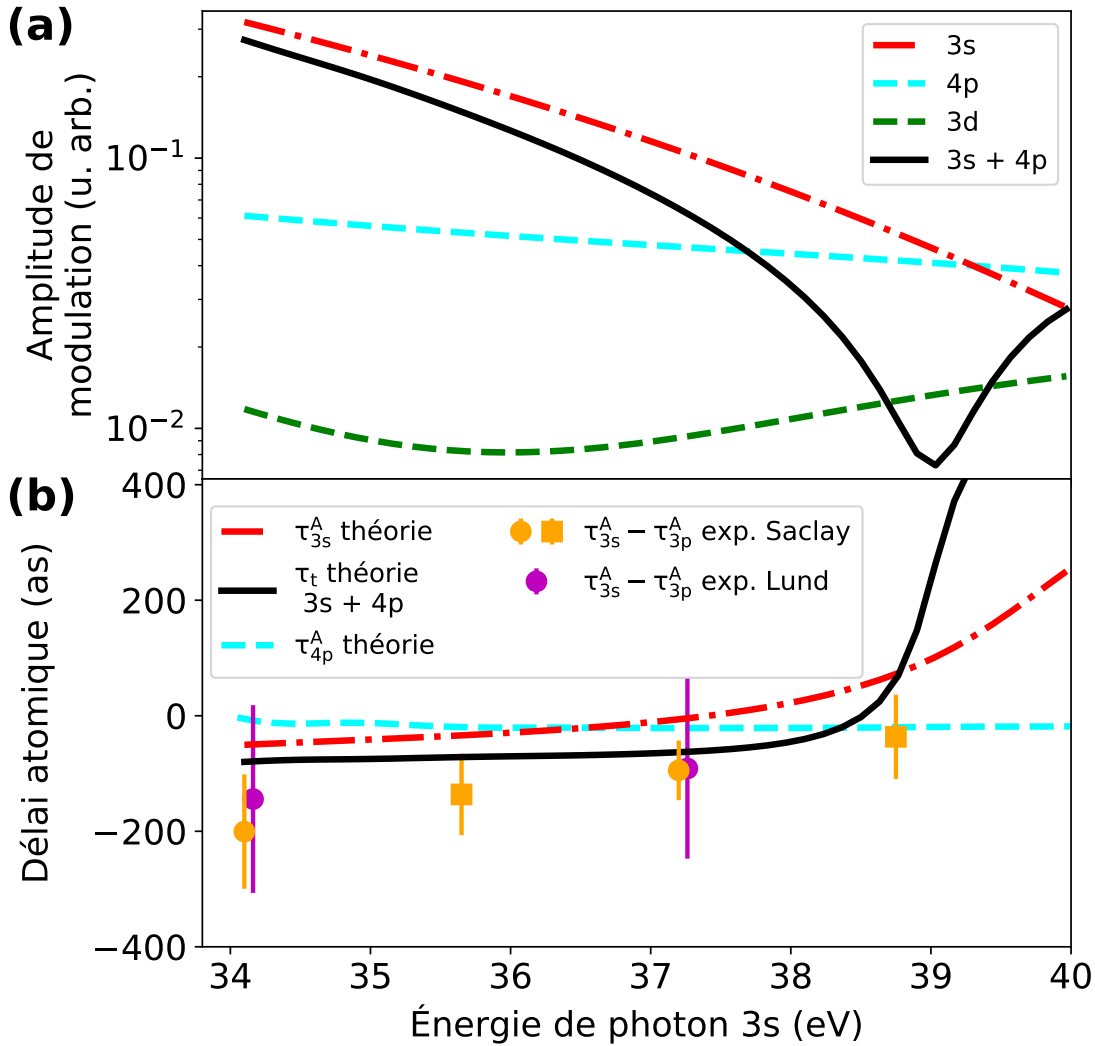


FIGURE 4.8 – (a) Estimation des coefficients  $B_{n,i}$  du signal RABBIT pour les canaux 3s (rouge), 4p (cyan) et 3d (vert) ainsi que le coefficient  $B_t$  extrait de la combinaison incohérente des signaux 3s et 4p. (b) Valeurs théoriques des délais atomiques 3s (rouge) et 4p (cyan) ainsi que délai atomique effectif  $\tau_t$  issu du cas 3s + 4p (noir). Les points expérimentaux sont tracés à nouveau pour comparaison (dans cette région,  $\tau_{3p}^A \sim 0$ ).

#### 4.2.5.2 Fluctuations des intensités harmoniques

Si l'accord entre théorie et expérience est amélioré dans la région 34–39 eV, les points à 40,3 eV ( $SB_{26,3s}$ ) et 41,55 eV ( $H_{27,3s}$ ) continuent de poser question, notamment par la forte dispersion des valeurs mesurées. Dans la discussion précédente, il a été supposé que l'amplitude des harmoniques était constante afin d'estimer les coefficients  $B_{n,i}$  directement grâce à la section efficace d'ionisation des canaux  $i$ . Dans cette section, au contraire, l'attention est portée sur l'impact d'éventuelles variations d'intensité d'un pic harmonique à l'autre, potentiellement responsables de fluctuations importantes des mesures.

Considérons le pic satellite à 40,3 eV d'énergie de photon ( $SB_{26}$ ). L'énergie de photoélectron 3s correspondante est de  $40,3 - 29,24 = 11,06$  eV. À cette énergie, peuvent également être présents le pic  $H_{31}$  du *shake-up* 4p, le pic  $SB_{32}$  du *shake-up* 3d, mais aussi le pic  $H_{17}$  du canal 3p.

L'idée est que puisque ces pics sont le résultat d'une excitation par des harmoniques différentes, une fluctuation de leur intensité relative pourrait favoriser tantôt un canal, tantôt un autre, se traduisant par de fortes fluctuations de phase puisqu'ils ont des amplitudes comparables dans cette région. Dans le cas d'une somme incohérente de deux canaux, comme discuté dans la section précédente, ces fluctuations d'intensité correspondraient à une variation du rapport entre les  $B_{n,i}$  (voir équation 4.25) qui compenserait plus ou moins le terme  $\cos(\delta_n)$  pour donner un saut de phase brusque dans la phase effective totale  $\theta_t$ .

Comme précédemment, plaçons-nous dans le cas d'une superposition incohérente de deux canaux seulement, par simplicité. Par ailleurs, on ne considère pas le canal  $3d$ , qui à 11,06 eV possède une section efficace plus de deux fois inférieure aux canaux  $3s$  et  $4p$  (voir figure 4.3). Il reste alors à comparer deux à deux les canaux  $3s$ ,  $4p$  et  $3p$ .

Les intensités des pics harmoniques 17 ( $3p$ ), 25 et 27 ( $3s$ ) ainsi que 31 ( $4p$ ) sont extraites pour chaque scan RABBIT individuel, en considérant le spectrogramme correspondant intégré en retard XUV-IR puis en sélectionnant des bandes en énergies correspondant à ces harmoniques, sur lesquelles le signal est finalement intégré pour obtenir une valeur  $I_n$  en principe proportionnelle à  $|\mathcal{E}_n|^2$ . Pour le pic satellite  $SB_{26}$ , la valeur  $\sqrt{I_{25}I_{27}}$  est utilisée (d'après les équations 4.10 et 4.11).

L'équation 4.25 est reformulée ainsi :

$$\tan(\theta_t - \theta_i) = \frac{\sin(\delta)}{B_i/B_{i'} + \cos(\delta)}, \quad (4.29)$$

ou encore :

$$\tan(\theta_t - \theta_i) = \frac{\sin(\delta)}{1/(\alpha R_{i'/i}) + \cos(\delta)}, \quad (4.30)$$

donc :

$$\theta_t = \arctan\left(\frac{\sin(\delta)}{1/(\alpha R_{i'/i}) + \cos(\delta)}\right) + \theta_i \quad (4.31)$$

avec  $i, i' \in \{3s, 3p, 4p\}$  et  $R_{i'/i}$  le ratio des intensités harmoniques  $i'$  et  $i$ .  $\alpha$  est un paramètre supplémentaire, contenant le rapport des sections efficaces des canaux  $i'$  et  $i$  mais aussi, à la différence de la section précédente, prenant en compte le fait que les pics des canaux  $i$  et  $i'$  ne sont pas parfaitement superposés. Autrement dit, à une énergie donnée, la contribution d'un pic peut être réduite simplement car ce dernier est décalé en énergie, entraînant un changement du ratio  $B_i/B_{i'}$  qui ne vient ni des intensités harmoniques, ni des sections efficaces. Finalement, l'indice  $n$  est délaissé car on se concentre ici sur un pic satellite précis ( $n = 26$ ).

Les valeurs de délai d'ionisation extraites pour chaque mesure indépendante sont alors tracées en fonction de trois  $R_{i'/i}$  différents :  $R_{3p/3s}$ ,  $R_{3p/4p}$  et  $R_{4p/3s}$  pour donner les trois graphes de la figure 4.9. Un ajustement de la fonction  $\theta_t$  de l'équation 4.31 (divisé par  $2\omega_0$  pour convertir la phase en délai) est ensuite effectué avec pour paramètres ajustables  $\theta_i$  et  $\delta$ .  $\alpha$  est en pratique déterminé « à la main » pour permettre à l'ajustement de converger plus facilement. Les résultats sont également tracés sur la figure 4.9.



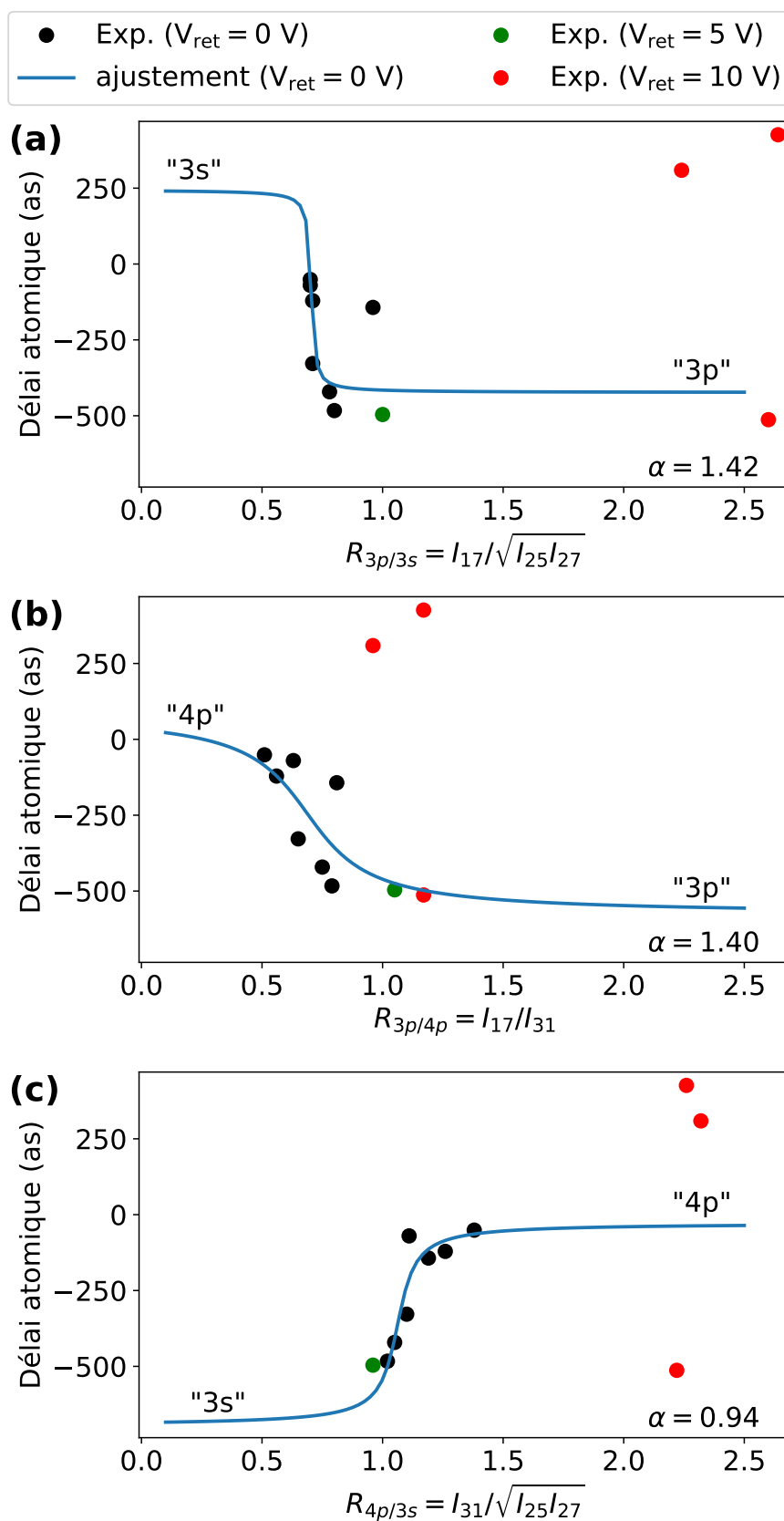


FIGURE 4.9 – Délais atomiques mesurés indépendamment à 40,3 eV d'énergie de photon en fonction de (a)  $R_{3p/3s}$ , (b)  $R_{3p/4p}$  et (c)  $R_{4p/3s}$ . Un ajustement avec la fonction de l'équation 4.30 est effectué dans chaque cas et tracé sous forme d'une ligne continue.

On remarque d'abord que trois points (tracés en rouge) semblent se comporter différemment des autres. Il a été constaté que ces points correspondaient à des mesures pour lesquelles un potentiel retard de 10 V avait été appliqué et conclu qu'il était possible que les ratios  $R_{i'/i}$  extraits à des potentiels retards différents ne soient pas parfaitement cohérents entre eux. Pour cette raison, le point extrait d'une mesure avec un potentiel retard de 5 V, tracé en vert sur la figure 4.9, a également été mis à l'écart par précaution et l'ajustement n'a finalement été effectué que sur les points restants, mesurés sans potentiel retard.

Ensuite, on constate que les valeurs de  $R_{i'/i}$  extraites sont globalement proches de 1, indiquant que les harmoniques ont des intensités globalement comparables. Ceci valide donc l'hypothèse faite à la section précédente.

Enfin, on observe un ajustement assez satisfaisant sur le graphe 4.9 (c) où l'on suppose que les deux canaux présents sont  $3s$  et  $4p$  (comme à la section précédente). Ceci semble indiquer que la dispersion observée sur le pic  $SB_{26}$  pourrait en partie être expliquée par une fluctuation des intensités harmoniques. En revanche, les valeurs extraites de l'ajustement dans le cas  $4p/3s$  :  $\theta_{3s} = \Delta\Phi_{26,3s}^A + \Delta\Phi_{26}^{XUV} \approx \Delta\Phi_{26,3s}^A = -\pi$  (modulo  $2\pi$ ) et  $\delta = 0,98\pi$ , dévient des prédictions théoriques présentées plus haut. On attendrait en effet  $\Delta\Phi_{26,3s}^A = 0,54\pi$  (d'après la figure 4.6 après conversion du délai en phase) et d'après l'équation 4.27 :

$$\delta = \Delta\Phi_{31}^{XUV} - \Delta\Phi_{26}^{XUV} + \Delta\Phi_{31,4p}^A - \Delta\Phi_{26,3s}^A + \pi \approx [0,14 + 0 - 0,54 + 1]\pi = 0,6\pi \quad (4.32)$$

Les valeurs mesurées semblent donc toutes décalées de  $+\pi/2$  par rapport aux prévisions théoriques. Les ajustements des cas  $3p/3s$  et  $3p/4p$  sont moins satisfaisants et les valeurs extraites ne sont pas en meilleur accord avec les prédictions théoriques. Le modèle à deux canaux incohérents  $3s + 4p$ , combiné à l'étude des intensités harmoniques fournit donc un cadre séduisant pour interpréter qualitativement les fortes fluctuations de délais mesurées à 40,3 eV, mais doit être complété par des contributions supplémentaires pour les expliquer quantitativement.

Par ailleurs, une analyse similaire a été effectuée sur le pic satellite voisin ( $SB_{28}$ ), dans les trois situations possibles ( $3p/3s$ ,  $3p/4p$  et  $4p/3s$ ), et ne montre aucun lien entre le délai mesuré et le coefficient  $R_{i'/i}$

### 4.3 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre ont été mesurés les délais de photoionisation attosecondes dans les sous-couches  $3s$  et  $3p$  de l'argon sur une large gamme spectrale (34–68 eV) comprenant les minima de Cooper  $3s$  et  $3p$ . Les contributions des canaux  $3s$  et  $3p$  ont pu être identifiées et séparées par la technique Rainbow-RABBIT, permettant finalement d'extraire la différence de délai de photoionisation entre ces deux sous-couches. Les résultats sont en excellent accord avec les prédictions théoriques de type RPAE dans la région du minimum de Cooper  $3p$ , démontrant à la fois la performance des expériences et du modèle théorique dans cette région. Dans la région du minimum de Cooper  $3s$  et à plus basse énergie, l'écart entre théorie et expérience pourrait s'expliquer par la présence de satellites de type *shake-up* d'amplitude comparable à celle du canal  $3s$ . L'accord est amélioré à basse énergie en prenant en compte la présence du *shake-up*  $4p$ . C'est une contribution originale de ce travail que d'avoir suggéré la présence de ces canaux de *shake-up* et d'avoir étudié leur influence sur les mesures expérimentales.

À l'avenir, une investigation plus poussée pourrait être menée, à la fois théoriquement et expérimentalement. Sur le plan théorique, il serait bienvenu de pouvoir disposer des délais d'ionisation associés au *shake-up*  $3d$ , afin d'évaluer l'influence de ce canal sur les délais mesurés. On note cependant que ce canal est beaucoup plus difficile à prendre en compte car il est fortement corrélé au canal  $3s$  et présente également un minimum de Cooper. Comme on le voit, les effets de corrélations électroniques inter-couches sont omniprésents ici et requièrent les modèles théoriques les plus précis pour interpréter les fortes déviations mesurées dans le minimum de Cooper  $3s$ .

Sur le plan expérimental, il pourrait être utile de changer la longueur d'onde fondamentale, par exemple en passant dans l'infrarouge moyen à l'aide d'un amplificateur paramétrique optique (OPA). Ceci permettrait d'une part d'obtenir un échantillonnage plus fin de la plage spectrale, les harmoniques étant plus proches les unes des autres, d'autre part de pouvoir mieux séparer spectralement le canal  $3s$  des canaux de *shake-up*  $4p$  et  $3d$ , qui pour une longueur d'onde de 800 nm se trouvent être presque exactement superposés. Des mesures plus complètes pourraient également être effectuées, en résolvant notamment l'angle d'émission des électrons. Ceci pourrait potentiellement permettre de séparer le canal  $3s$  des canaux de *shake-up* grâce à leur distribution angulaire différente, mais aussi de valider (ou non) les prédictions théoriques dans la région du minimum de Cooper  $3p$  (Dahlström et Lindroth, 2016), où l'on attendrait une forte dépendance angulaire du délai de photoionisation, ainsi que dans la région du minimum de Cooper  $3s$  (Kheifets et al., 2020) où la dépendance attendue est beaucoup plus faible.

Plus généralement, l'étude de minima de Cooper en photoionisation pourrait être étendue à d'autres systèmes atomiques (krypton ou xénon) pour lesquels des effets liés au spin peuvent apparaître, ou des systèmes moléculaires, naturellement plus complexes.

# Développement d'un spectromètre imageur de vecteurs vitesse

## 5.1 Introduction

Les expériences décrites dans les précédents chapitres consistaient à mesurer uniquement l'énergie des photo-électrons. En conséquence, les dynamiques étudiées n'étaient résolues que dans le domaine spectral, ou de manière équivalente dans le domaine temporel, sans information sur la structure spatiale des paquets d'ondes électroniques émis. Or, mesurer également l'angle d'éjection des électrons photoémis permet de mettre en évidence des phénomènes électroniques invisibles lors d'expériences intégrées en angle, permettant ainsi de récupérer une image plus complète du phénomène de photoionisation.

Essayons d'en fournir quelques illustrations. Lors de la photoionisation d'un atome, ce dernier interagit avec un photon d'énergie  $\hbar\omega > I_p$  ( $I_p$  est le potentiel d'ionisation de l'atome) provoquant l'éjection d'un électron. Notons  $l$  son moment orbital initial. D'après la règle de sélection dipolaire électrique  $\Delta l = \pm 1$ , le paquet d'ondes électronique créé dans le continuum pourra alors s'écrire comme une somme d'ondes partielles de moments orbitaux  $l - 1$  et  $l + 1$  (si  $l > 0$ ) qui vont pouvoir interférer dans certaines directions de l'espace. Une des premières mises en évidence expérimentales de telles interférences a été effectuée par [Hall et Siegel \(1968\)](#) dans le cas de l'ion  $O^-$ , où le signal de photoélectrons mesuré est maximal dans la direction orthogonale à la polarisation du laser exciteur en raison d'interférences destructives entre les canaux  $p \rightarrow \epsilon s$  et  $p \rightarrow \epsilon d$  dans la direction parallèle à la polarisation. On note que dans ces premières expériences, toute l'information angulaire n'est pas mesurée directement par le spectromètre, ce dernier ne résolvant que l'énergie des électrons émis dans un faible angle solide de collection. L'information est obtenue en tournant la polarisation du laser exciteur. L'évolution du signal électronique avec la direction de polarisation constitue ainsi une mesure indirecte de la distribution angulaire.

Dans le cas de molécules, la situation se complexifie davantage.  $l$  n'est plus un bon nombre quantique et le paquet d'ondes électronique créé se décrit alors par la somme d'un plus grand nombre d'ondes partielles. Par ailleurs, la diffusion du photoélectron sur le potentiel de l'ion moléculaire, non central, va entraîner une évolution temporelle de sa décomposition en ondes partielles ([Reid, 2003](#)), car ces dernières ont une symétrie (sphérique) qui n'est plus adaptée au système. Cette perte de symétrie va avoir d'autres conséquences, notamment :

- la modification des règles de sélection pour faire apparaître deux familles de transitions, appelées parallèles et perpendiculaires par rapport à la direction de polarisation de la lumière incidente;
- l'apparition d'un référentiel moléculaire, différent du référentiel du laboratoire. Autrement dit, le signal de photoélectrons émis dans une direction depuis un ensemble de molécules est en fait une convolution du signal d'une molécule unique par la distribution des orientations des molécules;
- l'interaction de lumière polarisée circulairement gauche ou droite avec des molécules chirales va créer dans l'émission des photoélectrons une anisotropie avant/arrière par rapport à la direction de propagation de la lumière, appelée également dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD, voir [Böwering et al., 2001](#));
- l'interaction de lumière polarisée circulairement avec des molécules non chirales mais dans des configurations où c'est le système {molécule + lumière} qui devient chiral, par exemple dans le cas de molécules linéaires perpendiculaires à la direction de propagation. Une asymétrie gauche/droite de l'émission apparaît dans le référentiel moléculaire (molécules verticales), appelée dichroïsme circulaire dans la distribution angulaire de photoélectrons (CDAD, voir [Dowek et al., 2007](#)).

Tous ces phénomènes ne peuvent être visibles qu'en mesurant les distributions angulaires de photoélectrons. Par ailleurs, la résolution angulaire peut également venir enrichir la compréhension de phénomènes déjà étudiés avec des expériences intégrées en angle, comme les résonances d'auto-ionisation ([Hu et al., 2007](#)), résonances de forme ([Motoki et al., 2000](#)) ou minima de Cooper ([Houlgate et al., 1974](#)), où la distribution angulaire est fortement distordue par ces structures et constitue une signature supplémentaire des effets électroniques en jeu.

Plus récemment, les mesures de délais d'ionisation, permises par le développement de la spectroscopie attoseconde, ont également commencé à être résolues angulairement. Ainsi, des expériences ont été menées dans des systèmes atomiques comme l'hélium ([Heuser et al., 2016](#)), l'argon et le néon ([Joseph et al., 2020](#)), notamment au niveau des résonances d'auto-ionisation  $3s^{-1}4p$  et  $3s^{-1}5p$  de l'argon ([Cirelli et al., 2018](#)). Les systèmes moléculaires comme CO ([Vos et al., 2018](#)) ont également été étudiés. Une asymétrie des délais y a été observée selon que l'électron était éjecté coté C ou côté O. Des mesures de délais d'ionisation résolus angulairement seront présentées au chapitre 6.

Des études théoriques ont également été menées et prédisent des variations angulaires plus ou moins importantes de la phase spectrale des paquets d'ondes électroniques émis à des énergies proches de minima de Cooper ([Dahlström et Lindroth, 2016](#) ; [Kheifets et al., 2020](#)) ou de résonances d'auto-ionisation ([Banerjee et al., 2019](#)).

Bien qu'il en existe une variété croissante, les spectromètres mesurant à la fois énergie et angle d'émission d'électrons ou ions peuvent être regroupés en deux grandes familles : les *Reaction Microscope* (REMI) d'une part et les *Velocity-Map Imaging Spectrometers* (VMIS) d'autre part.

Les *REaction Microscopes*, initialement destinés à étudier les dynamiques de collisions atomiques, consistent à détecter des ions en coïncidence à l'aide de mesures de temps de vol sur un détecteur résolvant également la position d'impact des ions ([Ullrich et Schmidt-Böcking, 1987](#)).

La mesure de la position  $(x_i, y_i)$  sur le détecteur ainsi que le temps de vol  $t_i$  pour chaque ion permet de remonter aux trois composantes spatiales de leur quantité de mouvement (ou vitesse) et de déduire notamment les sections efficaces de collision résolues angulairement. Également appelés *Recoil-Ion Momentum Spectrometers* (RIMS), ces spectromètres intègrent alors plusieurs améliorations notables (Ullrich et al., 1997) :

- l'utilisation de potentiels électrostatiques d'extraction afin d'obtenir une efficacité de collection proche de  $4\pi$  stéradians ;
- la préparation de jets froids par détente supersonique permettant une meilleure résolution en énergie (Mergel et al., 1995) aux spectromètres désormais appelés *COLd-Target Recoil-Ion Momentum Spectrometers* (COLTRIMS, voir par exemple Dörner et al., 2000) ;
- la détection additionnelle des électrons (en coïncidence). Les spectromètres deviennent alors des *electron-ion 3D momentum spectrometers* (Lafosse et al., 2000 2001 2002).

À ce stade, les potentiels d'extraction nécessaires à l'obtention d'une haute efficacité de collection pour les ions empêchaient de détecter des électrons d'énergie supérieure à  $\sim 1$  eV dans la direction transverse à l'axe du spectromètre. Pour pallier cette difficulté, un champ magnétique est appliqué pour empêcher les électrons de diverger et les collecter sur le détecteur (Moshhammer et al., 1996 ; Gisselbrecht et al., 2005). Un schéma de COLTRIMS, extrait de Ullrich et al. (1997) est présenté sur la figure 5.1.

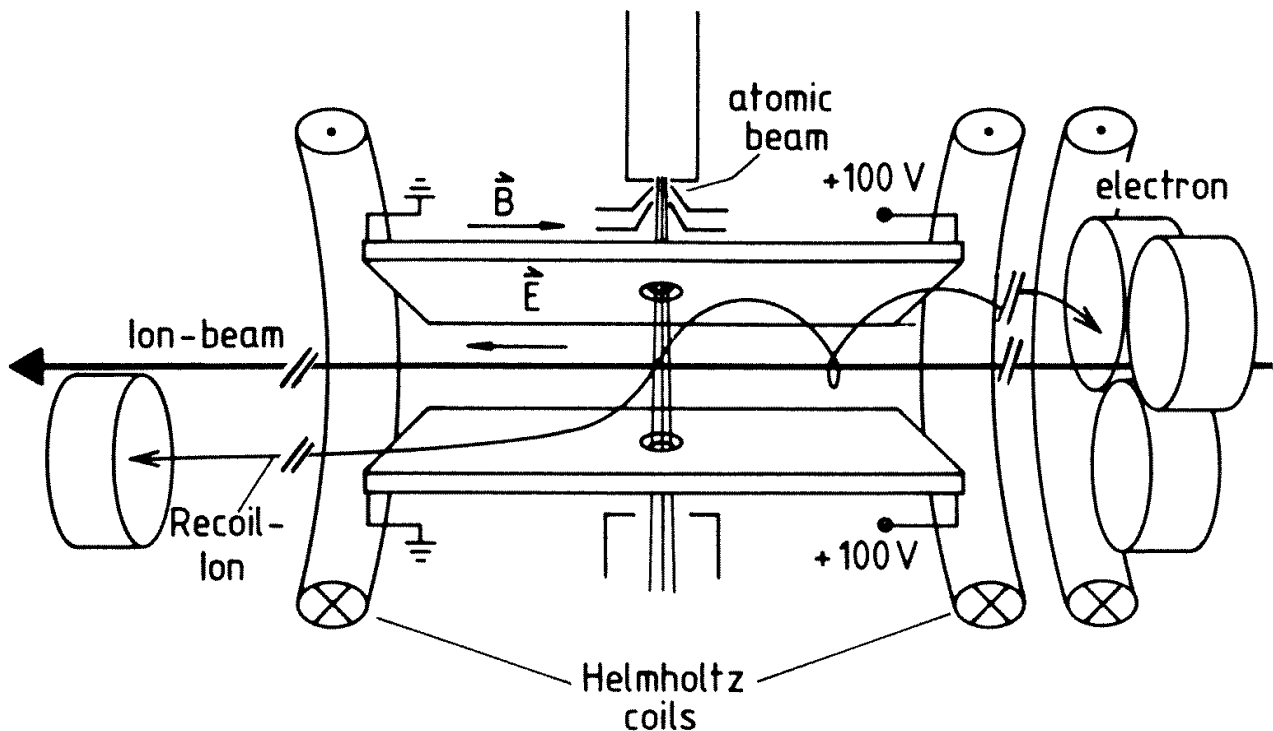


FIGURE 5.1 – Schéma du principe du COLTRIMS extrait de Ullrich et al. (1997).

Au même moment apparaît la technique d'imagerie de vecteurs vitesse, ou *Velocity-Map Imaging* (VMI) proposée par Eppink et Parker (1997), qui découle également de techniques de mesure de temps de vol sur détecteurs imageurs (Chandler et Houston, 1987) et permet de mesurer une projection en deux dimensions de la distribution de vecteurs vitesse des électrons/ions

et ce indépendamment du lieu de leur création. Autrement dit, deux particules créées dans des zones de l'espace différentes mais avec le même vecteur vitesse initial vont frapper le détecteur au même endroit. Cette spécificité est permise par l'utilisation d'une lentille électrostatique et confère une bonne résolution en énergie, les effets liés au volume d'interaction étant notablement réduits. Par ailleurs, l'efficacité de collection est de  $4\pi$  stéradians. Ce type de lentille électrostatique a par la suite été intégré à des systèmes de mesures d'électrons et ions en coïncidence (Takahashi et al., 2000) et même à des COLTRIMS (Lebech et al., 2002) où aucun champ magnétique n'est donc requis, mais où il est nécessaire de trouver un compromis entre les résolutions spatiale (mesure de la position sur le détecteur) et temporelle (mesure du temps de vol) de la lentille.

Les VMIS (ou spectromètres VMI) ne mesurant qu'un signal spatial (2D) d'ions et/ou électrons, la reconstruction du signal 3D complet ne peut se faire que sous certaines conditions de symétrie. En général, les mesures ne sont pas effectuées en coïncidence comme avec les COLTRIMS, ce qui permet de détecter un très grand nombre d'événements simultanément et en pratique rend possible l'utilisation de VMIS sur des sources laser à faible taux de répétition (<10 kHz)/haute énergie par impulsion. Par ailleurs, une alternative aux mesures en coïncidence est présentée par Rading et al. (2018) et est basée sur le principe de covariance.

Afin de mesurer des délais attosecondes de photoionisation résolus angulairement ainsi que d'étudier des dynamiques d'excitation résonantes résolues angulairement sur la ligne XUV à 1 kHz d'ATTOLab, un nouveau spectromètre VMIS a été construit et constitue le sujet de ce chapitre. Une attention particulière a notamment été portée sur l'optimisation de sa résolution en énergie sur une gamme spectrale s'étendant typiquement jusqu'à 40 eV. En effet, la résolution typique des VMIS étant de quelques pourcents, ce qui correspond, pour des électrons de 10 eV d'énergie cinétique, à une résolution absolue de quelques centaines de meV, une meilleure résolution serait souhaitable pour réaliser les études suivantes :

- les mesures de délais d'ionisation résolues en spin (Jordan et al., 2017) ou dans le cas de l'argon le dédoublement des niveaux  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$  de l'ion  $\text{Ar}^+$  est de 177 meV;
- les mesures de délais d'ionisation résolus en niveaux vibrationnels dans le cas des molécules (Haessler et al., 2009). Pour le diazote, la séparation est de l'ordre de 200 meV;
- l'étude de résonances d'auto-ionisation, larges de quelques dizaines de meV, par spectroscopie Rainbow-RABBIT (Gruson et al., 2016), technique intrinsèquement limitée par la résolution du spectromètre.

Dans un premier temps, le principe de fonctionnement général d'un VMIS sera présenté, puis le développement d'une nouvelle lentille électrostatique au moyen de simulations numériques sera décrit. Enfin, les étapes de construction du spectromètre complet seront détaillées puis les premiers spectres mesurés seront montrés.



## 5.2 Principe de fonctionnement

Comme indiqué plus haut, un VMIS mesure la projection 2D du vecteur vitesse de particules chargées (électrons ou ions) sur un plan (le plan de détection), donnant accès à leur distribution angulaire en plus de leur énergie cinétique.

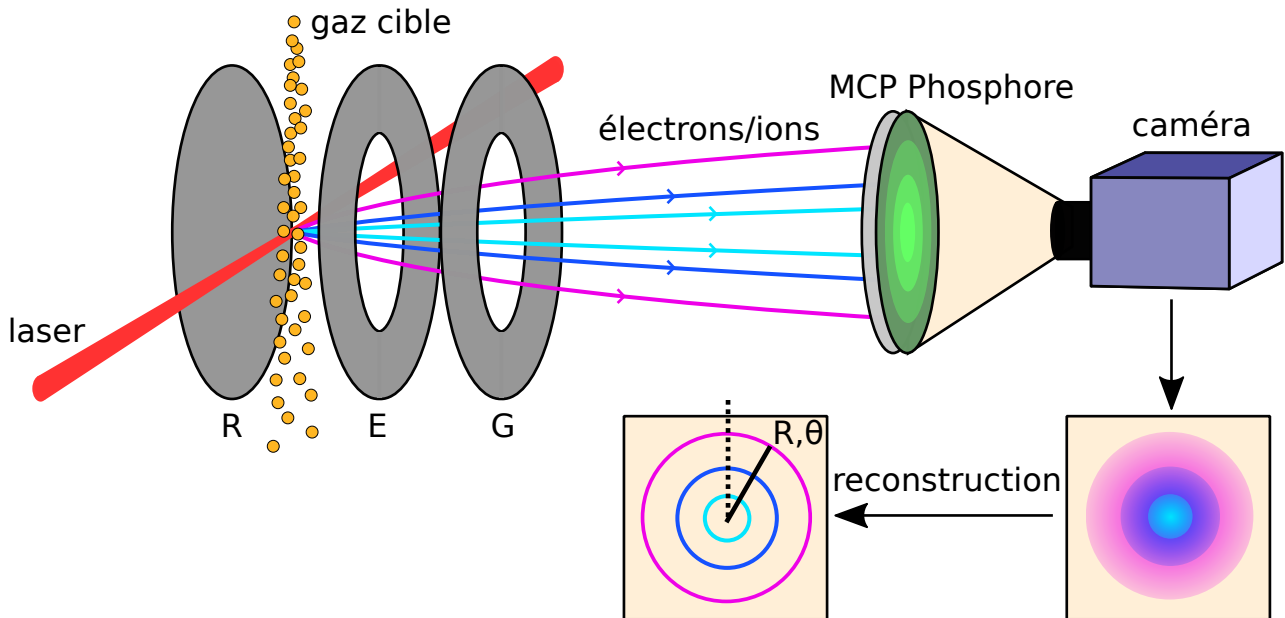


FIGURE 5.2 – Schéma du principe du VMIS

Le principe du VMIS est illustré figure 5.2 dans le cas d'une expérience de photoionisation par laser. Un faisceau laser est focalisé sur un jet de gaz cible entre les deux premières électrodes et va ioniser l'espèce qui le constitue. Cela génère des nuages de photoélectrons/photoions à différentes énergies, appelés sphères de Newton. Le rayon de ces dernières est proportionnel à la norme du vecteur vitesse initial. En appliquant des potentiels adéquats aux électrodes (voir section suivante), d'une valeur de quelques kilovolts, on peut accélérer puis projeter les sphères de Newton sur un détecteur imageur. La mesure du rayon de ces sphères projetées donne finalement accès à la norme du vecteur vitesse initial (juste après ionisation) et l'angle mesuré correspond à l'angle d'émission des photoélectrons/photoions dans le plan du détecteur.

Le détecteur est constitué d'abord d'une ou plusieurs MCPs (voir plus loin) et la position des impacts des particules sur celle(s)-ci peut être récupérée de deux manières différentes :

- de manière électronique au moyen d'un système de « lignes à retard », consistant en deux bobines enroulées de manière perpendiculaire sur un support isolant à l'arrière des MCPs. Lorsqu'une particule frappe les MCPs, un signal électrique est émis au sein des deux lignes au niveau de la position d'impact et se propage dans les deux sens pour chaque ligne. Le temps de parcours jusqu'à chaque extrémité est mesuré pour les quatre signaux et leur différence pour chaque ligne permet de remonter à la position d'impact. Ce type de détecteur possède une bonne résolution spatiale intrinsèque (qui est en fait une résolution temporelle) et est également monté sur les COLTRIMS car il peut mesurer aussi le temps de vol.

Mais il a l'inconvénient de ne pas pouvoir détecter plusieurs événements simultanément (temps mort de détection de l'ordre de 10 ns pour une ligne de longueur 10 m) et n'est donc pas adapté aux sources à faible taux de répétition/haute énergie par impulsion ;

- de manière optique au moyen d'un écran de phosphore accolé aux MCPs et émettant un flash lumineux à chaque impact sur celle-ci, qui est finalement enregistré par une caméra. Ce système, représenté sur la figure 5.2 a été préféré au précédent pour construire le nouveau VMIS car il permet de détecter un très grand nombre d'événements simultanément et est donc mieux adapté à la ligne XUV à 1 kHz.

Les images obtenues sont alors traitées numériquement pour reconstruire la distribution de vitesses réelle (en trois dimensions) à partir de la projection (en deux dimensions) des sphères de Newton. Cette étape correspond mathématiquement à une inversion d'Abel (décrite plus loin) et impose une symétrie cylindrique au système, avec l'axe de symétrie contenu dans le plan de détection. En pratique l'axe de symétrie correspond à la direction de polarisation du laser si cette dernière est linéaire, ou à l'axe de propagation du faisceau si elle est circulaire ou elliptique. Sur la figure 5.2, on peut donc en déduire que si le laser est polarisé linéairement, la direction de polarisation doit être verticale pour qu'une inversion d'Abel soit possible.

Dans les deux cas, la direction de propagation du faisceau est contenue dans le plan de détection. Une exception (confirmant la règle) est présentée par Li et al. (2018) où la direction de propagation du faisceau est perpendiculaire au plan de détection. Dans cette géométrie, les axes du faisceau et du spectromètre sont confondus et ce dernier est alors dénommé VMIS co-axial.

Une fois l'image inversée et en se plaçant dans un système de coordonnées polaires  $(R, \theta)$ , le rayon  $R$  est proportionnel à la vitesse des électrons/ions de masse  $m$  et donne accès à leur énergie cinétique  $E_c$  par la relation :

$$R = C \|\vec{v}\| = C \sqrt{\frac{2E_c}{m}} \quad (5.1)$$

avec  $\|\vec{v}\|$  la norme du vecteur vitesse initial et  $C$  une constante de calibration déterminée expérimentalement, qui dépend des potentiels appliqués sur les électrodes. L'angle  $\theta$  correspond à l'angle d'éjection de la particule par rapport à la direction de polarisation du laser, si cette dernière est linéaire. C'est ce que nous supposons dans tout ce qui suit.

### 5.2.1 Lentille électrostatique

L'ensemble des électrodes constitue ce que l'on appelle la lentille électrostatique. C'est le cœur du spectromètre. Il en existe de nombreuses variantes, dont certaines mentionnées plus loin, faisant intervenir un nombre variable d'électrodes. Cependant, la conception proposée par T. Eppink et D. Parker (Eppink et Parker, 1997) reste la plus répandue et sert souvent de référence. Elle possède trois électrodes :

- R : *Repeller* ou Répulseur ;
- E : *Extractor* ou Extracteur ;
- G : *Ground* ou Masse, le potentiel de cette électrode est toujours nul.

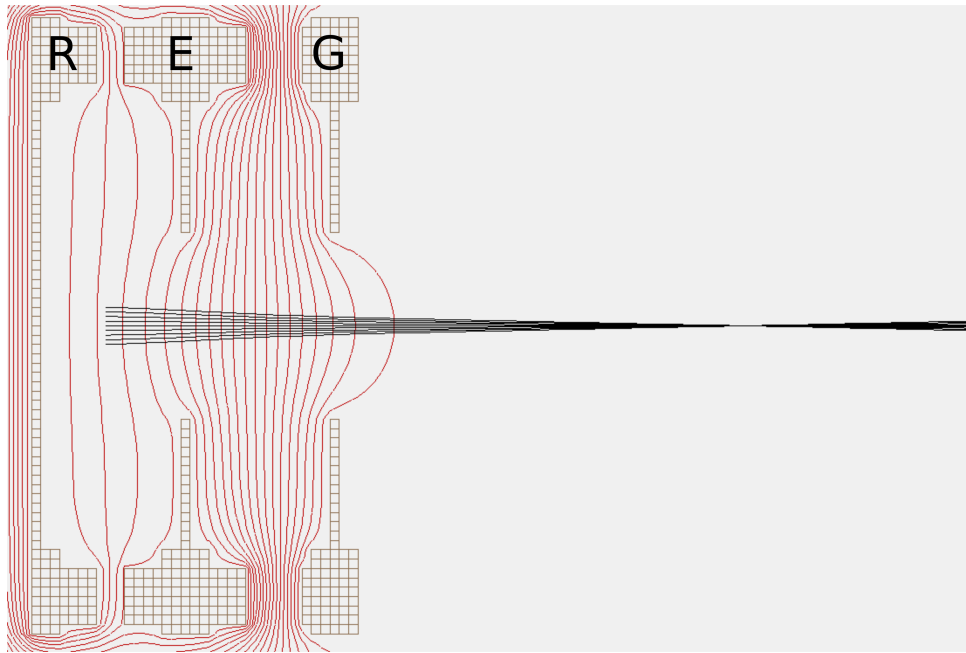


FIGURE 5.3 – Vue sous SIMION des trois électrodes constituant la lentille électrostatique.  $V_{\text{Rep}} = -4$  kV,  $V_{\text{Extr}} = -3,2$  kV. Les lignes de champ sont tracées en rouge tous les 190 V et les trajectoires de 9 électrons d'énergie nulle sont simulées. On observe une convergence du faisceau d'électrons sur la partie droite de l'image.

En appliquant des potentiels adéquats au répulseur et à l'extracteur, il est possible de focaliser en un même point des particules chargées créées à des endroits différents, d'où le nom de lentille électrostatique. Une illustration en est donnée figure 5.3. Les courbures de potentiel sont ici les analogues des courbures d'indice des lentilles optiques.

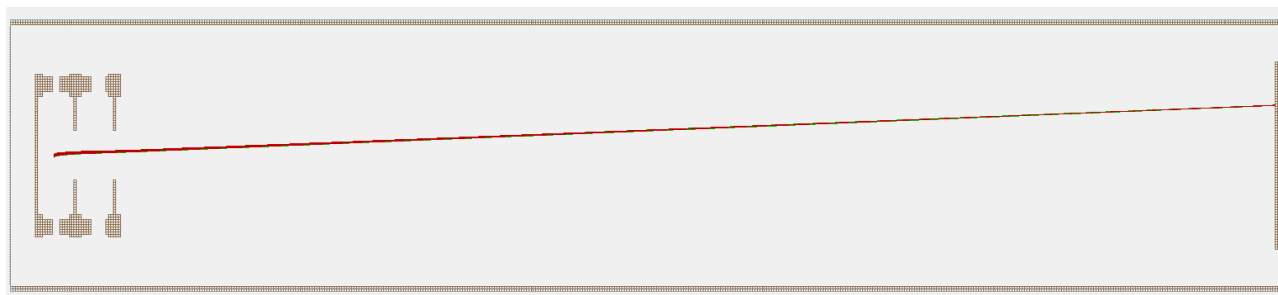
Si cette aptitude est à l'origine de son nom, la lentille électrostatique possède cependant plusieurs modes de fonctionnement :

- le mode imageur de vitesses (VMI) ;
- le mode temps de vol (TOF) ;
- le mode imageur de position (PMI pour *Position Map Imaging*).

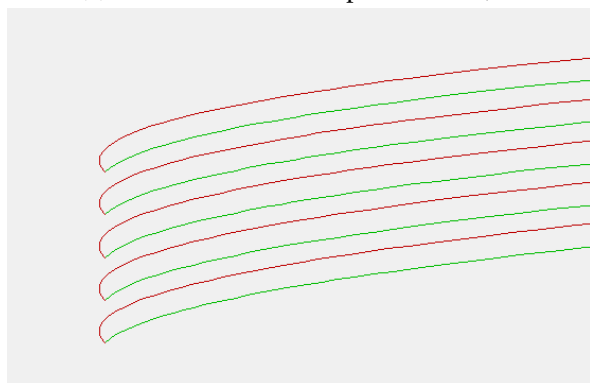
Chacun des modes est caractérisé par un rapport bien défini, dépendant de la lentille électrostatique, entre les potentiels d'extraction et de répulsion  $V_{\text{Extr}}/V_{\text{Rep}}$ .

### 5.2.1.1 Mode imageur de vitesse

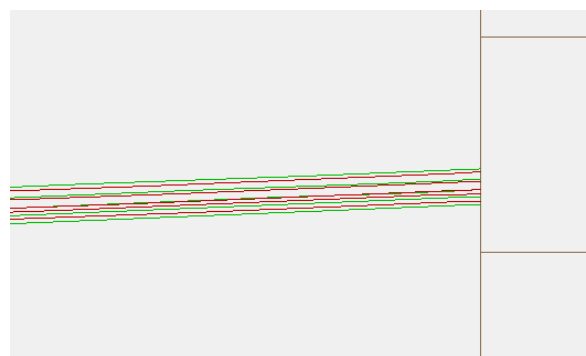
C'est le mode principal, qui donne son nom au spectromètre. Il est caractérisé par un rapport  $V_{\text{Extr}}/V_{\text{Rep}}$  typiquement entre 0,7 et 0,8. Dans ce cas la lentille est convergente et le détecteur est placé dans son plan de focalisation. De cette manière est imagée la projection des vecteurs vitesse des particules  $\vec{v}_{\text{proj}}$  sur le plan de détection. En principe toutes les particules possédant le même  $\vec{v}_{\text{proj}}$  se retrouvent au même endroit sur le détecteur, indépendamment de l'endroit où elles ont été créées.



(a) Vue d'ensemble du spectromètre, la lentille électrostatique à gauche et le détecteur à droite.



(b) Lieu de création des particules



(c) Lieu de détection des particules

FIGURE 5.4 – Simulation de trajectoires d'électrons en mode imageur de vitesses pour différents angles et positions d'émission. Les trajectoires rouges et vertes correspondent à des angles d'émission de  $135^\circ$  et  $45^\circ$  respectivement. L'énergie des électrons est de 3 eV,  $V_{\text{Rep}} = -2$  kV et  $V_{\text{Extr}} = -1,399$  kV.

Cette propriété est illustrée figure 5.4 : des électrons ont été lancés avec différentes positions initiales (selon la direction verticale) étalées de quelques millimètres et différents angles d'éjection. Cependant  $\vec{v}_{\text{proj}}$  est le même pour tous les électrons et l'on observe que ces derniers arrivent « au même endroit » sur le détecteur, c'est-à-dire sur une zone d'une largeur de l'ordre de la dizaine de microns, bien plus petite que la zone de création des électrons.

### 5.2.1.2 Mode temps de vol

C'est historiquement le mode développé le premier (Wiley et McLaren, 1955), bien avant les VMIS, pour la spectrométrie de masse. Il est caractérisé par un rapport  $V_{\text{Extr}}/V_{\text{Rep}}$  de l'ordre de 0,5 pour lequel les espèces ayant le même rapport  $m/z$  ( $m$  étant la masse de la particule et  $z$  sa charge) sont concentrées temporellement au niveau du détecteur. Ce dernier ne mesure alors pas une distribution spatiale mais un temps de vol (d'où le nom de ce mode).

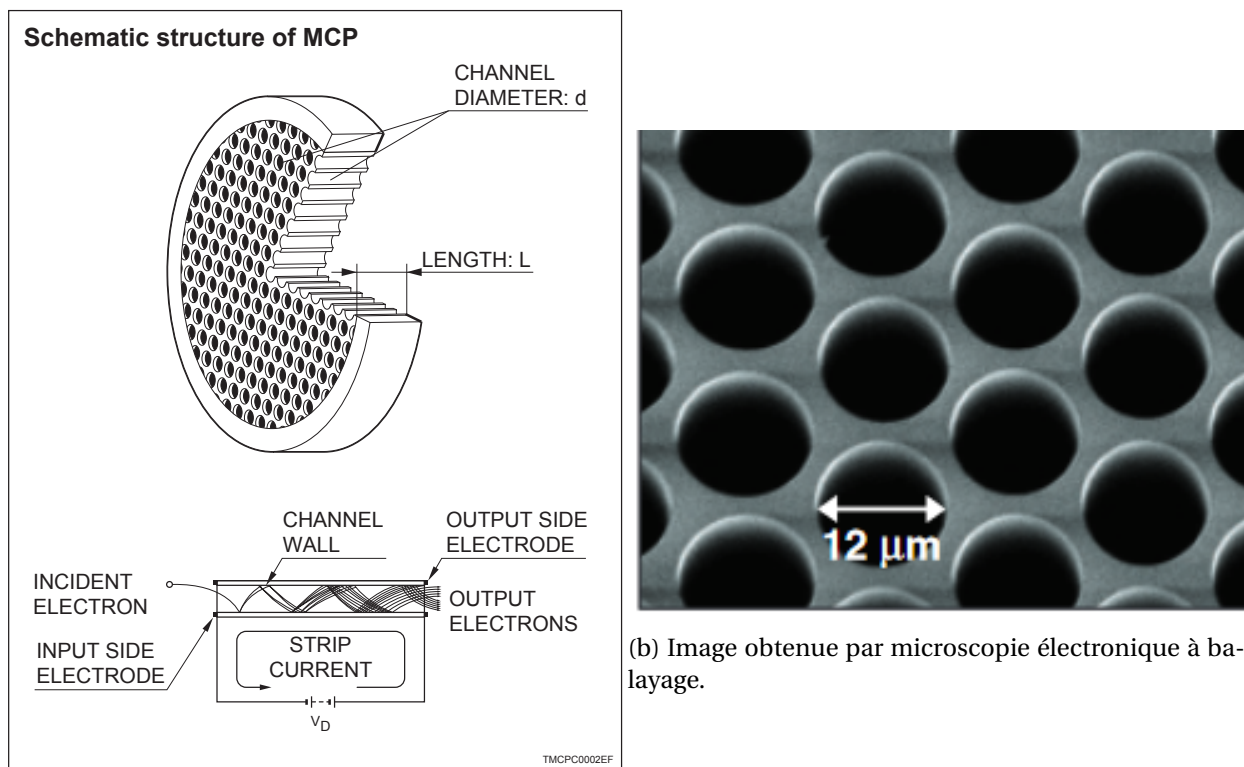
### 5.2.1.3 Mode imageur de position

Ce troisième mode est caractérisé par un rapport  $V_{\text{Extr}}/V_{\text{Rep}}$  entre 0,9 et 1. La position d'impact des particules sur le détecteur dépend dans ce cas de leur vitesse initiale mais aussi de leur position initiale. En détectant des particules d'énergie nulle ou très faible, il est finalement pos-

sible d'imager leur position initiale. Ce mode est en pratique utilisé lors des phases d'alignement du spectromètre avec le faisceau laser, car il permet de « voir » la position et la forme de la région d'interaction (avec un éventuel grandissement).

### 5.2.2 Détection

Le détecteur présenté dans tout ce qui suit est de type optique, constitué d'une ou deux MCPs, d'un écran de phosphore et d'une caméra.



(a) Principe de fonctionnement d'une MCP.

FIGURE 5.5 – Principe de fonctionnement d'une MCP et image des micro-canaux issus du [catalogue Hamamatsu](#).

Une MCP permet de détecter des particules chargées (ions, électrons) ainsi que des photons dans les domaines UV et X. C'est un multiplicateur d'électrons. Elle se présente sous la forme d'une plaque (galette) percée de nombreux trous (canaux) à laquelle est appliquée une haute tension (de l'ordre du kilovolt). Lorsqu'une particule percute le détecteur à l'intérieur d'un des canaux, elle crée une cascade d'électrons secondaires qui sont alors accélérés vers l'arrière de la galette, créant à leur tour de nouvelles cascades d'électrons lors de leur impact sur les parois du canal (voir figure 5.5). L'axe des canaux est incliné de quelques degrés par rapport à la normale au plan de la galette afin d'éviter que les particules arrivant en incidence normale ne traversent la galette sans toucher les bords des canaux.

Il est possible d'accoler plusieurs galettes afin d'augmenter l'amplification du signal :

- une seule galette donne un gain de l'ordre de  $10^3$ – $10^4$ . Autrement dit, un électron frappant l'entrée d'un canal entraîne la formation d'une cascade de  $10^3$ – $10^4$  électrons en sortie du canal;
- deux galettes accolées dans une configuration dite « chevron », en référence à l'inclinaison relative des canaux des galettes, donnent un gain de l'ordre de  $10^5$ – $10^6$ ;
- trois galettes accolées dans une configuration dite « Z-stack » donnent un gain de l'ordre de  $10^7$ – $10^8$ .

Si plusieurs galettes permettent d'augmenter le gain du signal mesuré, elles détériorent cependant la résolution spatiale, comme il sera discuté plus loin.

Tous ces électrons sont convertis en signal lumineux à l'aide d'un écran de phosphore. Le terme « phosphore » (en anglais *phosphor*) est ici un abus de langage pour désigner de manière générale les matériaux phosphorescents ou fluorescents. Il n'a pas de lien direct avec l'élément phosphore (en anglais *phosphorus*). Ces matériaux sont en général des dérivés de métaux de transition et de terres rares. Les écrans de « phosphore » couramment utilisés avec des MCPs sont en P43 ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  ou sulfoxyde de gadolinium dopé au terbium) qui émet une lumière verte centrée à 545 nm, ou P47 ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  ou silicate d'yttrium dopé au cérium) émettant une lumière bleue centrée vers 400 nm (voir [cet article](#), de Wikipédia). Ce dernier possède une persistance de fluorescence plus courte et rend donc plus rapides les détecteurs qui en sont constitués.

Une caméra image finalement le signal lumineux du phosphore. Des caméras de type CCD (*Charge-Coupled Device*) sont couramment utilisées, mais une alternative récente est la technologie sCMOS (*scientific Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*). Quelle que soit la technologie utilisée, la caméra doit posséder une plage dynamique importante pour pouvoir détecter correctement à la fois le centre du détecteur et sa périphérie, qui présentent des niveaux de signal très différents. En voici une illustration : supposons que l'on crée  $N$  électrons, dont la moitié a une vitesse correspondant à une sphère de Newton de rayon 10 pixels et l'autre moitié une vitesse correspondant à une sphère de Newton de rayon 1000 pixels. Sur le détecteur, cela se matérialisera par deux disques inhomogènes de rayons respectifs 10 et 1000 pixels. Le second ayant une surface  $100^2$  fois plus grande que le premier, le signal d'électrons par pixel sera donc  $100^2 = 10\,000$  fois plus faible que pour le premier.

Au centre de l'image, la situation est encore plus extrême puisqu'en principe tous les électrons de la sphère de Newton se trouvent agglomérés sur le même pixel. Pour que la caméra ne sature pas au centre de l'image tout en distinguant clairement le signal en périphérie, il est nécessaire que sa dynamique soit la plus grande possible. Les plages dynamiques typiquement choisies sont alors de 12 ou 16 bits. Elles permettent de distinguer des intensités relatives de 1 pour  $2^{12} = 4096$  et 1 pour  $2^{16} = 65\,536$  respectivement.

### 5.2.3 Inversion d'Abel

Lorsque la symétrie de détection est cylindrique d'axe contenu dans le plan du détecteur, la projection des sphères de Newton se traduit mathématiquement par une transformation d'Abel directe :

$$p(y, z) = 2 \int_z^\infty \frac{f(\rho, y)\rho}{\sqrt{\rho^2 - z^2}} d\rho, \quad (5.2)$$

où la projection  $p(y, z)$  est obtenue à partir de la distribution  $f(\rho, y)$ . Les systèmes de coordonnées sont représentés sur la figure 5.6.

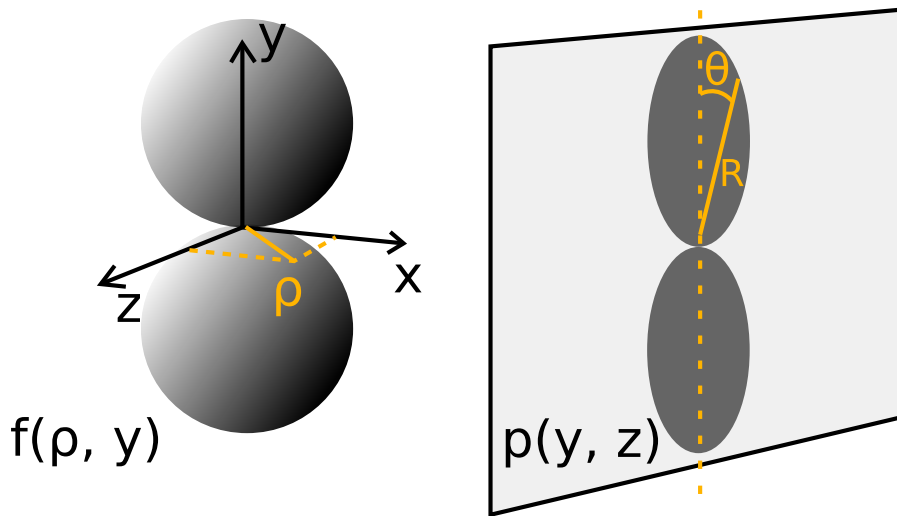


FIGURE 5.6 – Illustration de la projection  $p(y, z)$  d'une distribution  $f(\rho, y)$  de symétrie cylindrique sur un plan contenant l'axe de symétrie.

Dans le cas illustré sur cette figure, la distribution  $f(\rho, y)$  possède une symétrie cylindrique d'axe  $y$  contenu dans le plan de détection. La reconstruction de  $f(\rho, y)$  à partir de la projection  $p(y, z)$  peut donc être obtenue. Analytiquement, cela correspond à la transformation d'Abel inverse (ou inversion d'Abel) :

$$f(\rho, y) = -\frac{1}{\pi} \int_{\rho}^{\infty} \frac{dp(y, z)}{dz} \frac{dz}{\sqrt{z^2 - \rho^2}} \quad (5.3)$$

Pour le traitement de signaux réels (donc bruités), cette formule n'est cependant pas idéale, notamment de par la présence de l'opérateur dérivée, connu pour amplifier le bruit à haute fréquence (spatiale ici). De nombreuses techniques numériques ont donc été mises au point pour améliorer la gestion du bruit. On notera que la transformation directe ne contient pas de dérivée et est numériquement plus simple à mettre en œuvre. Cet avantage sera utilisé dans certaines méthodes. Parmi les différentes techniques développées, on peut mentionner, par ordre chronologique :

- Hansen et Law (1985), méthode récursive pour les transformations directe et inverse ;
- Fourier Hankel (Montgomery Smith et al., 1988), qui consiste à effectuer successivement des transformées de Fourier puis de Hankel du signal. Elle a l'inconvénient de mal gérer les images bruitées ou ayant une plage dynamique élevée ;
- onion-peeling décrite par Bordas et al. (1996). L'idée principale est qu'au centre de l'image, tous les électrons contribuent au signal en s'ajoutant, quelle que soit leur énergie cinétique. On ne peut donc pas isoler les différentes contributions. En revanche plus on s'éloigne du centre, moins d'électrons différents participent au signal. Finalement, au rayon maximal où du signal est mesuré n'est présente qu'une seule famille d'électrons, d'énergie cinétique maximale. Connaissant le lien entre la distribution 3D alors supposée et sa projection 2D,



on peut en déduire la contribution de ces électrons pour tous les rayons et ainsi la soustraire à la projection totale mesurée. On répète ensuite cette opération pour les électrons les deuxièmes plus énergétiques, à présent isolés à rayons élevés et l'on poursuit de manière récursive jusqu'aux électrons d'énergie minimale. Cette analyse couche par couche en partant de l'extérieur a été ainsi nommée « en pelure d'oignon » ou *onion-peeling*;

- BASEX (Basis Set EXpansion) décrite par [Dribinski et al. \(2002\)](#). Elle consiste à effectuer un ajustement de l'image à inverser par un ensemble de fonctions de base projetées par transformation d'Abel directe. Les coefficients ainsi obtenus sont ensuite appliqués aux fonctions de base initiales (non projetées) pour donner l'image inversée. Cette technique se veut plus simple que les techniques précédentes tout en proposant un meilleur compromis vitesse/qualité;
- pBASEX (polar Basis Set EXpansion) décrite dans [\(Garcia et al., 2004\)](#). C'est une amélioration de BASEX et la méthode la plus populaire à ce jour, qui cette fois exprime les fonctions de base en coordonnées polaires (dans le plan de projection), plus naturelles vis à vis du contenu physique des images. Son avantage est notamment de ne plus accumuler le bruit sur une ligne verticale, comme avec les techniques précédentes, mais au centre de l'image, ce qui est bien moins gênant;
- DAVIS (Direct Algorithm for Velocity-map Imaging System), relativement récente et proposée par [Harrison et al. \(2018\)](#). À son tour une amélioration de pBASEX, qui au lieu de projeter numériquement les fonctions de base, les exprime analytiquement, permettant de réduire encore le bruit et de gagner en temps de calcul.

En pratique, le signal  $S(R, \theta)$  obtenu après inversion d'Abel est souvent décomposé sur une base de polynômes de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  :

$$S(R, \theta) = \sum_{l=0}^N h_l(R) P_l(\cos \theta). \quad (5.4)$$

Parfois, l'algorithme d'inversion fournit directement les coefficients  $h_l$ . Dans le cas de l'ionisation à un photon, cette équation se simplifie considérablement pour donner [\(Cooper et Zare, 1968\)](#) :

$$S(R, \theta) = h_0(R) + h_2(R) P_2(\cos \theta), \quad (5.5)$$

$h_0$  représente alors le signal intégré angulairement et l'on nomme souvent paramètre d'anisotropie la grandeur  $\beta = h_2/h_0$ .

## 5.3 Conception d'une lentille électrostatique haute résolution à l'aide de simulations numériques

### 5.3.1 Lentilles existantes

Le premier VMIS dans le sens entendu aujourd'hui est celui imaginé par [Eppink et Parker \(1997\)](#). Depuis, de nombreuses conceptions de lentilles électrostatiques ont été développées pour améliorer la gamme d'énergie accessible, la résolution ou le niveau de signal. Un tour d'horizon non exhaustif est présenté sous la forme du tableau 5.1 qui regroupe quelques caractéristiques techniques importantes des lentilles développées jusqu'à présent, ainsi que les spécifici-

tés de chacune d'elles. Le rôle de ces caractéristiques est discuté dans ce qui suit. Bien entendu, la conception de nouveaux spectromètres VMI ne se limite pas à la lentille électrostatique. D'autres études se sont par exemple penchées sur le développement de nouvelles techniques de détection (Gebhardt et al., 2001 ; Baguenard et al., 2004) ou de nouvelles sources (Papalazarou et al., 2012).

### 5.3.2 Définition de la gamme d'énergie

Dans un VMIS, pour une énergie cinétique donnée, la lentille électrostatique crée un nuage d'électrons/ions sous la forme d'une sphère de Newton qui subit une expansion dans le tube de vol pour être finalement projetée sur le détecteur. Plus l'énergie cinétique est élevée, plus la sphère de Newton sera de grande dimension. Ainsi, l'énergie cinétique la plus haute qui puisse être détectée est celle qui correspond à une sphère de Newton de rayon égal à celui du détecteur (MCPs) lorsqu'elle arrive à son niveau. La valeur de cette énergie dépend en pratique de trois paramètres : le rayon des MCPs  $R_{\text{MCP}}$ , le potentiel appliqué sur le répulseur  $V_{\text{Rep}}$  et la longueur de vol (distance entre zone d'interaction et détecteur)  $L_{\text{vol}}$  selon la loi d'échelle :

$$E_{\text{max}} \propto \frac{R_{\text{MCP}}^2 V_{\text{Rep}}}{L_{\text{vol}}^2} \quad (5.6)$$

On peut s'en convaincre comme suit. Si l'on double  $R_{\text{MCP}}$ , on peut mesurer des sphères de Newton de rayon double, donc d'énergie quatre fois plus grande d'après l'équation 5.1, d'où le facteur  $R_{\text{MCP}}^2$ . Si l'on divise par deux  $L_{\text{vol}}$ , les sphères de Newton s'étendront spatialement deux fois moins (en première approximation), multipliant par deux le rayon maximal mesurable donc par quatre l'énergie cinétique correspondante, d'où le facteur  $1/L_{\text{vol}}^2$ . Si l'on double  $V_{\text{Rep}}$ , on double l'énergie cinétique des électrons selon l'axe du tube de vol (l'énergie cinétique initiale est négligeable), divisant par  $\sqrt{2}$  le temps nécessaire pour atteindre le détecteur. La sphère de Newton mesurée est donc  $\sqrt{2}$  fois plus petite, permettant d'étendre la gamme d'énergie d'un facteur 2. L'énergie maximale est donc proportionnelle à  $V_{\text{Rep}}$ .

On note que l'énergie cinétique la plus basse est toujours de 0 eV puisqu'elle correspond à un rayon nul (centre du détecteur). La gamme d'énergie d'un VMIS ne peut donc être ajustée que par sa borne supérieure. Cette caractéristique est très différente du cas de la détection du MBES, pour lequel il est possible d'ajuster la limite inférieure de la gamme d'énergie, en appliquant un potentiel retardateur sur le tube de vol. En conséquence, contrairement au MBES, la résolution en énergie effective correspond toujours à la résolution « intrinsèque » du spectromètre (voir discussion page 35 pour le cas du MBES).

Le spectromètre développé au cours de cette thèse étant destiné à la spectroscopie de photoélectrons dans le domaine attoseconde, sa gamme d'énergie doit globalement être comparable à la largeur spectrale d'une impulsion attoseconde (ou un train d'impulsions attosecondes), typiquement de quelques dizaines d'eV. La valeur de  $R_{\text{MCP}}$  étant en général contrainte par les constructeurs, l'obtention d'une telle gamme d'énergie se fait par un choix judicieux de  $L_{\text{vol}}$  et  $V_{\text{Rep}}$ . Ainsi, pour des valeurs  $R_{\text{MCP}} = 37,5$  mm,  $L_{\text{vol}} = 250$  mm et  $V_{\text{Rep}} = -5$  kV, on obtient une énergie maximale d'électrons  $E_{\text{max}} = 44$  eV. Si  $R_{\text{MCP}}$  et  $L_{\text{vol}}$  sont fixés définitivement, il est possible de faire varier  $V_{\text{Rep}}$ . En le diminuant, on réduit la gamme spectrale accessible mais on améliore la résolution absolue ; en l'augmentant, on étend la gamme spectrale. Comme il sera mentionné plus

Article	Nombre d'électrodes	Diamètre intérieur électrodes (mm)	$L_{vol}$ (mm)	Spécificité(s)
Eppink et Parker (1997)	3	20	360	Remplacement des électrodes à grilles (Wiley et McLaren, 1955) par des électrodes complètement ouvertes au centre.
Offerhaus et al. (2001)	3 + 3	10	500 environ	Ajout d'une lentille de Einzel (trois électrodes percées au centre) pour agrandir l'image sur le détecteur.
Wrede et al. (2001)	4	27 à 53 environ	860 (simulations aussi à 262 et 460)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Imagerie d'ions haute résolution ;</li> <li>- profil particulier des électrodes.</li> </ul>
Garcia et al. (2005)	3 + 6	20	257	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Répulseur percé pour permettre la détection de particules de charges opposées ;</li> <li>- double lentille de Einzel dans le tube de vol (six déflecteurs) pour améliorer la résolution.</li> </ul>
Rolles et al. (2007)	4	40 et 60	382	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesure d'électrons et d'ions en coïncidence ;</li> <li>- système adapté aux sources synchrotron.</li> </ul>
Ghafur et al. (2009)	3	non indiqué	255 environ	Système d'injection de gaz intégré au répulseur pour une densité plus élevée au niveau de la région d'interaction.
Skruszewicz et al. (2014)	5	20 à 50 environ	84	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Équivalent électrostatique d'un doublet achromatique pour améliorer la résolution ;</li> <li>- Haute énergie d'électrons (<math>\sim 1</math> keV) notamment grâce à <math>L_{vol}</math> courte.</li> </ul>
Kling et al. (2014)	11	40 à 60 par incréments de 2	1276	Type « <i>Thick Lens</i> » : beaucoup d'électrodes pour améliorer la résolution et la rendre plus homogène sur toute la gamme d'énergie.

TABLEAU 5.1 – Tableau récapitulatif des principales conceptions existantes.

loin, le spectromètre a été construit en prévoyant une valeur maximale  $V_{\text{Rep}} = -5$  kV, tout en gardant la possibilité de monter en pratique à des valeurs plus élevées ( $>10$  kV) moyennant quelques modifications mineures.

### 5.3.3 Étude de la résolution en énergie

Si la gamme d'énergie se détermine de manière relativement simple, la résolution en énergie, quant à elle, est plus difficile à évaluer car elle dépend d'un plus grand nombre de facteurs. Principalement :

- la lentille électrostatique (dimension et profil des électrodes) ;
- l'extension spatiale de la zone d'interaction ;
- la résolution spatiale des MCPs ;
- la résolution spatiale de la caméra et de son objectif.

La lentille électrostatique étant le constituant principal du spectromètre, son influence sur la résolution a été particulièrement étudiée. Afin de déterminer quantitativement sa géométrie optimale, des simulations sous le logiciel SIMION ont été réalisées. Ce logiciel permet de modéliser le champ électrique (ou magnétique) généré par des électrodes, préalablement dessinées par l'utilisateur, puis de calculer la trajectoire de particules chargées dans un tel champ. Lors de la définition des électrodes, SIMION peut travailler en 3D ou en 2D avec une certaine symétrie, dont cylindrique. Ceci est très pratique dans le cas des électrodes du VMIS qui ont justement une symétrie cylindrique.

### 5.3.4 Optimisation de la géométrie de la lentille

Dans la démarche d'optimisation, la géométrie initiale a été celle inspirée d'un VMIS existant au laboratoire, de même type que celle de [Eppink et Parker \(1997\)](#). La figure 5.3 présente une coupe sous SIMION de cette lentille électrostatique, nommée ici lentille « classique ». Cette dernière consiste en trois électrodes plates, le répulseur étant un disque plein et l'extracteur ainsi que la masse percés au centre. La rigidité de l'ensemble est assurée par quatre tiges isolantes (colonnettes). La longueur de vol de cette lentille étant de 500 mm, les premières simulations présentées ont été effectuées avec cette valeur, notamment pour permettre une meilleure comparaison entre les lentilles classique et nouvelle. Plus loin, lorsque la résolution de la nouvelle lentille sera évaluée quantitativement, la valeur  $L_{\text{vol}} = 250$  mm sera utilisée (cette valeur sera alors mentionnée explicitement).

Les particules choisies pour toutes les études sont des électrons car l'application principale du spectromètre sera la spectroscopie de photoélectrons. Cependant le comportement de la lentille électrostatique serait strictement le même avec des ions, notamment en terme de rapport  $V_{\text{Extr}}/V_{\text{Rep}}$ . Une différence pratique est le fait qu'en imagerie d'électrons, les potentiels appliqués sont négatifs alors qu'en imagerie d'ions ils sont positifs.

#### 5.3.4.1 Particules d'énergie nulle

Une première étape consiste à estimer la qualité de focalisation de la lentille. Pour cela des électrons d'énergie nulle sont créés entre le répulseur et l'extracteur, puis accélérés vers le détecteur, où leur position est finalement mesurée, en coordonnées cartésiennes, le plan de détection

correspondant au plan  $(y, z)$ . On note par ailleurs que l'axe du spectromètre est selon  $x$ , la direction verticale est selon  $y$  et la direction de propagation du faisceau laser/XUV est selon  $z$ . La taille de la distribution des positions obtenue (tache focale), idéalement ponctuelle, constitue ainsi la grandeur à optimiser.

Commencer par étudier des électrons d'énergie nulle présente plusieurs intérêts :

- une inversion d'Abel n'est pas nécessaire puisque la distribution est quasi-ponctuelle;
- même à une énergie cinétique initiale de plusieurs dizaines d'électron-volts, cette valeur est négligeable comparée aux potentiels accélérateurs de plusieurs kilovolts appliqués par la lentille. Elle peut ainsi être considérée comme une perturbation à l'énergie cinétique finale au niveau du détecteur. Ainsi, la qualité de focalisation à énergie (initiale) nulle devrait être proche de celle à énergie non nulle.

La distribution spatiale initiale correspond à l'intersection du jet de gaz avec le faisceau laser (IR ou XUV). En première approximation, on peut considérer que c'est un cylindre d'axe la direction de propagation du faisceau, de diamètre  $2r_{\text{cyl}}$  correspondant à sa tache focale (en anglais *waist*) et de longueur  $l_{\text{cyl}}$  l'extension spatiale du jet. On remarquera plus loin que ce dernier paramètre a une importante influence sur la qualité de focalisation de la lentille donc sur sa résolution. La zone d'interaction est ainsi schématisée sur la figure 5.7.

### 5.3.4.2 Recherche d'une nouvelle géométrie

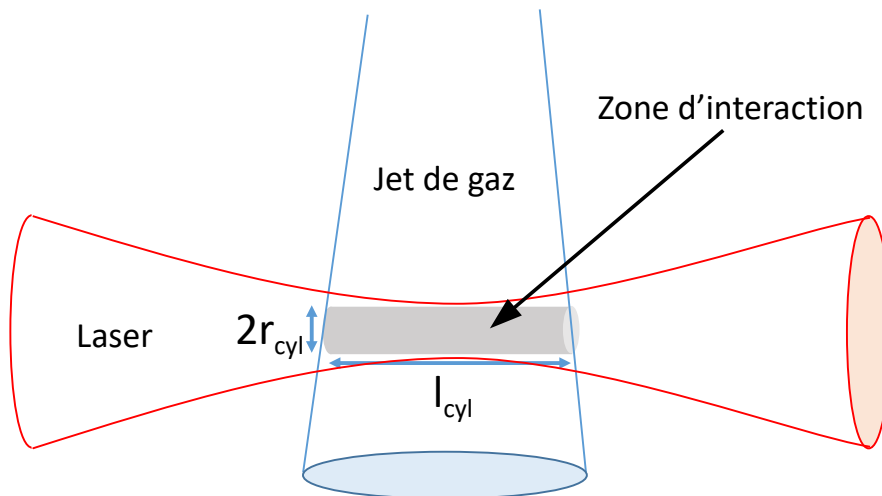


FIGURE 5.7 – Schéma simplifié de la zone d'interaction.

Pour déterminer le rapport  $V_{\text{Extr}}/V_{\text{Rep}}$  donnant une focalisation optimale, une démarche consiste à fixer la tension du répulseur et de faire varier celle de l'extracteur, comme illustré figure 5.8, où l'on a fixé  $V_{\text{Rep}} = -4$  kV (valeur arbitraire) et considéré une distribution initiale cylindrique de rayon  $r_{\text{cyl}} = 1$  mm et de longueur  $l_{\text{cyl}} = 10$  mm. Dans cette situation la tension optimale de l'extracteur semble se situer entre 2,88 et 2,89 kilovolts. La distribution finale variant rapidement avec la tension de l'extracteur, il est nécessaire d'ajuster cette dernière au volt près. Sur cette figure et sur la figure 5.10, l'axe des cylindres a été incliné de  $45^\circ$  par rapport à l'axe horizontal, permettant de tracer plus facilement les distributions finales sur des figures carrées, mais

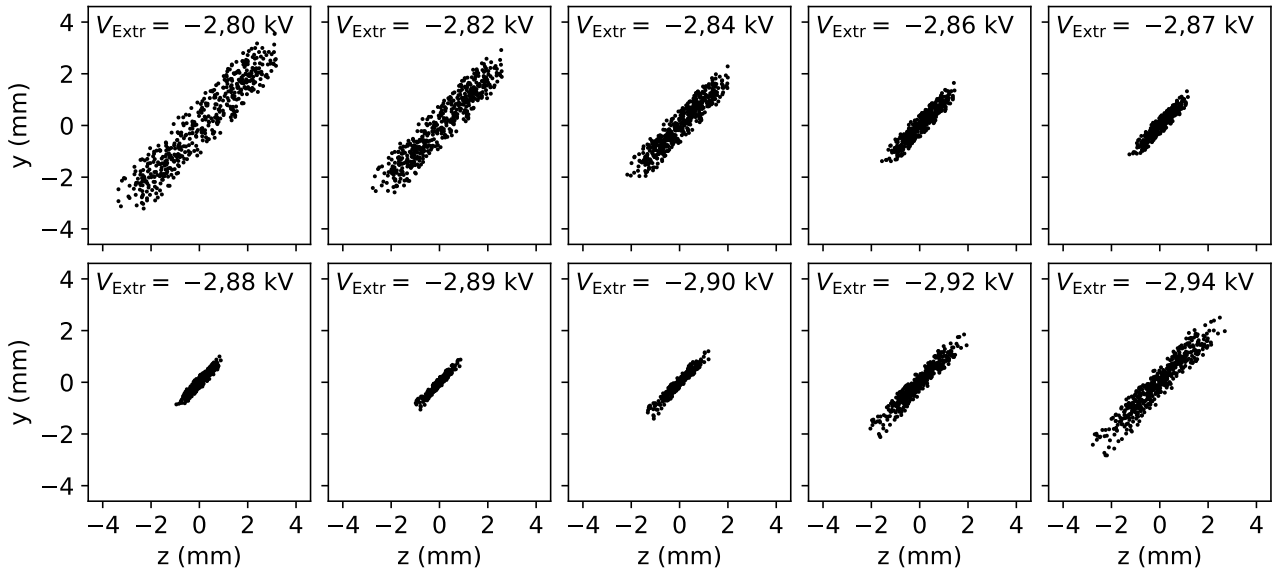


FIGURE 5.8 – Optimisation de la tension de l'extracteur de la lentille classique pour  $V_{\text{Rep}} = -4$  kV. La distribution initiale est un cylindre de rayon  $r_{\text{cyl}} = 1$  mm et de longueur  $l_{\text{cyl}} = 10$  mm. Ici,  $L_{\text{vol}} = 500$  mm.

sans aucune incidence sur le résultat car les électrodes ont une symétrie cylindrique. Dans les simulations à énergie non nulle, l'axe est ramené à l'horizontale pour se rapprocher de la situation réelle.

Le profil des électrodes a été optimisé en utilisant la méthodologie suivante : pour chaque nouvelle configuration, la tache focale créée par des électrons d'énergie nulle est étudiée en fonction du rapport  $V_{\text{Exttr}}/V_{\text{Rep}}$ . Ensuite, les configurations sont comparées dans leurs conditions de focalisation optimales (donc pour des rapports  $V_{\text{Exttr}}/V_{\text{Rep}}$  *a priori* différents).

Pour une conception classique, c'est-à-dire avec des électrodes plates, les paramètres pouvant être modifiés sont les diamètres intérieurs (et extérieurs) des électrodes ainsi que leurs distances respectives. La position de la région d'interaction par rapport au répulseur peut également être ajustée.

À la lumière de développements antérieurs, il s'est avéré que des électrodes non plates pouvaient être intéressantes. En s'inspirant de la conception présentée par [Marchetti et al. \(2015\)](#) et après simplification, la géométrie présentée figure 5.10 a finalement été obtenue, également très proche de celle de [Wrede et al. \(2001\)](#). Elle a par la suite été modifiée pour pouvoir être réalisée en pratique (la version finale sera décrite plus loin).

Le répulseur est à présent cylindrique et l'extracteur est en partie conique, faisant apparaître de nouveaux degrés de liberté. On peut à présent faire varier la « profondeur » du répulseur, la longueur de la partie conique de l'extracteur ou la distance entre électrodes au niveau de leurs bords. La comparaison des figures 5.10 (a) et 5.10 (b) indique que pour cette nouvelle géométrie la qualité de focalisation est bien meilleure.

Les conceptions intermédiaires du processus d'optimisation, non présentées ici, ont permis d'identifier qualitativement l'importance de chaque élément géométrique sur la focalisation. Il en a été conclu que le profil de l'extracteur avait une importance particulière, notamment

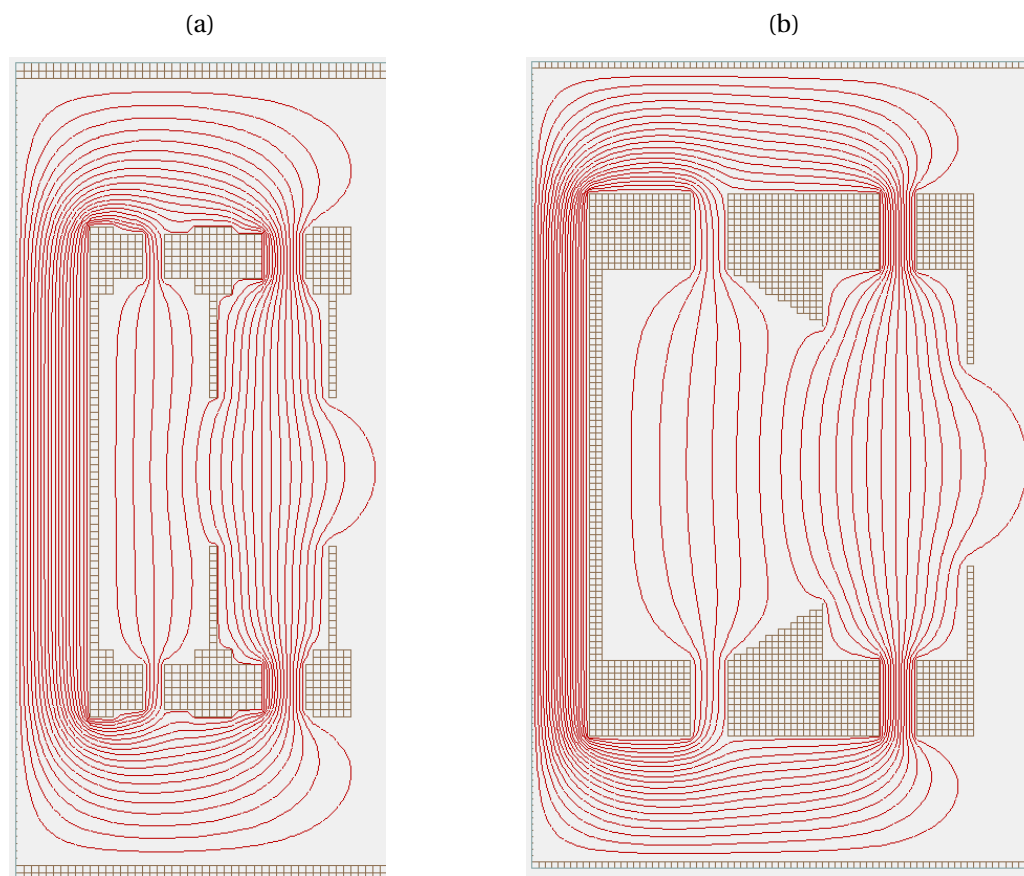


FIGURE 5.9 – Comparaison des lentilles (a) classique et (b) nouvelle par leur coupe sous SIMION. Des lignes de champ sont tracées en rouge tous les 200 V environ.

son diamètre minimal et sa forme conique (section triangulaire). Dans une moindre mesure, le profil du répulseur ainsi que la distance extracteur/masse influent également sur la qualité de focalisation.

L'influence des différents paramètres d'optimisation n'a pas été étudiée de manière systématique, mais en faisant varier chaque paramètre « à la main » puis en comparant les différents résultats, l'objectif étant entre autres de pouvoir identifier quels paramètres étaient plus critiques que d'autres afin de mieux comprendre le comportement global de la lentille. Une optimisation plus systématique/automatisée est par exemple réalisée par [Marchetti et al. \(2015\)](#), mais il convient de noter que les performances finalement atteintes ici ont été considérées comme suffisantes, rendant inutile le recours à ce type de méthodologie. Ce point sera discuté plus loin.

Enfin, il est apparu important que la lentille électrostatique conçue soit facile d'utilisation pour avoir la meilleure maniabilité possible. C'est la raison pour laquelle une attention particulière a été portée sur le profil des électrodes, transparent pour un utilisateur, plutôt que sur leur nombre, alors réduit à trois électrodes dont une à la masse.



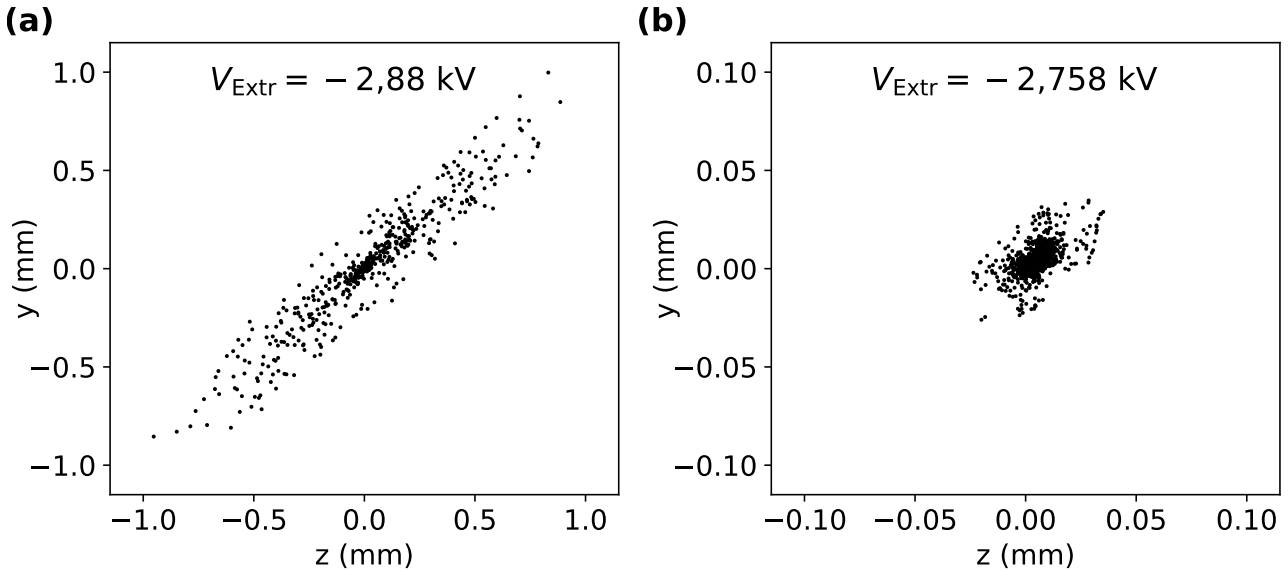


FIGURE 5.10 – Comparaison des taches focales des lentilles (a) classique avec un potentiel d'extraction de  $-2,88$  kV et (b) nouvelle avec un potentiel d'extraction de  $-2,758$  kV.  $V_{\text{Rep}} = -4$  kV,  $L_{\text{vol}} = 500$  mm. La distribution initiale est cylindrique,  $r_{\text{cyl}} = 1$  mm,  $l = 10$  mm. On remarquera que l'échelle est dix fois plus petite sur (b) que sur (a).

### 5.3.4.3 Électrons d'énergie non nulle

Le profil des électrodes ainsi optimisé, l'étape suivante consiste à estimer les résolutions et gammes d'énergie accessibles par une telle lentille, ainsi que d'étudier leur évolution en fonction de divers paramètres, jusqu'ici fixés, comme  $V_{\text{Rep}}$  ou la taille de la région d'interaction. Également, on peut se demander quelles conséquences entraîne une réduction de  $L_{\text{vol}}$  de 500 mm à 250 mm.

Pour cela, il est nécessaire d'étudier également des électrons d'énergie cinétique non nulle. En effet, si les distributions précédentes permettent de comparer qualitativement la qualité de focalisation pour différentes lentilles, elles ne donnent aucune information quantitative quant à leur résolution.

Lorsque l'énergie des électrons est non nulle, la sphère de Newton qui les décrit n'a plus un rayon nul et ne peut donc plus être assimilée à un point. Il est donc en principe nécessaire d'effectuer une inversion d'Abel sur chaque distribution simulée. Cette opération est cependant contournée ici en choisissant une distribution de vitesses initiales d'électrons circulaire et non sphérique. Autrement dit, en éjectant les électrons avec un vecteur vitesse initial dont la direction est contenue dans le plan de détection, on génère un cercle égal à sa projection sur le plan de détection et qui ne requiert donc pas d'inversion d'Abel.

Cette technique, dite de *slicing* (car on extrait une tranche de la distribution sphérique totale) est également pratiquée expérimentalement et fut introduite pour la première fois par Gebhardt et al. (2001). Une présentation de ses différentes variantes peut être trouvée dans l'article d'Ashfold et al. (2006). Cette technique est utile ici pour les simulations car elle évite une inversion d'Abel, mais n'est pas adaptée expérimentalement dans notre cas car elle ne considère

qu'une faible fraction du signal total, de l'ordre du pourcent, ce qui implique un temps d'acquisition des données augmenté d'un facteur cent, non souhaité pour des raisons de stabilité de la ligne de lumière attoseconde.

Une distribution d'électrons ainsi simulée est représentée figure 5.11. Contrairement au cas où les électrons ont une énergie nulle, les résultats sont tracés avec une dimension supplémentaire (échelle de couleur) indiquant le nombre d'événements pour chaque position  $(y, z)$  donnée. Les images sont échantillonnées en espace (en anglais *binning* ou *sampling*) comme le ferait la caméra du système de détection. Sont ainsi regroupés en un seul pixel de coordonnées  $(N_x \Delta x, N_y \Delta y)$  tous les événements de coordonnées  $(y, z)$  telles que :

$$\begin{cases} N_y \Delta y \leq y \leq (N_y + 1) \Delta y & \text{avec } N_y = 0, 1, \dots, N_y^{\max} \\ N_z \Delta z \leq z \leq (N_z + 1) \Delta z & \text{avec } N_z = 0, 1, \dots, N_z^{\max}. \end{cases} \quad (5.7)$$

$\Delta y \times \Delta z$  correspond à la taille d'un échantillon (*bin*) ou la taille d'un pixel de la caméra et  $N_y^{\max} \times N_z^{\max}$  est le nombre d'échantillons ou nombre de pixels de la caméra.

Comme on l'observe sur la figure 5.11, la distribution obtenue n'est pas un cercle de contour infiniment fin : il présente une certaine épaisseur  $\Delta R$  (avec  $R$  la distance au centre de l'image) qui est caractéristique de la résolution en énergie et nous permet donc de la déterminer. En effet, d'après l'équation 5.1, on a la relation  $R \propto E^{1/2}$  qui nous permet d'écrire :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta E}{E} \quad (5.8)$$

Sur l'image, on détermine  $\Delta R$  et  $R$ . On connaît par ailleurs  $E$  puisque c'est un paramètre d'entrée de la simulation. On peut donc en déduire la résolution absolue  $\Delta E$  ou relative  $\Delta E/E$ .

Comme on peut l'observer sur la figure 5.11, la valeur de  $\Delta R$  n'est pas la même partout. Elle est minimale ( $\Delta R_{\min} \approx 5$  pixels) lorsque  $z = 0$  (axe vertical) et maximale ( $\Delta R_{\max} \approx 13$  pixels) lorsque  $y = 0$  (axe horizontal). L'origine de ce phénomène est très probablement l'extension spatiale de la zone d'interaction, qui est un cylindre n'ayant pas le même axe de symétrie que la lentille électrostatique. Il s'ensuit une rupture de la symétrie cylindrique du spectromètre, se traduisant par cette asymétrie entre axes horizontal et vertical. Cette asymétrie a été accentuée sur la figure 5.11 en choisissant une zone d'interaction volontairement très oblongue ( $l_{\text{cyl}} = 20$  mm,  $r_{\text{cyl}} = 1$  mm). Dans le cadre des simulations réalisées ici,  $\Delta R_{\min}$  et  $\Delta R_{\max}$  constituent respectivement des limites inférieure et supérieure lors de l'estimation de la résolution en énergie. Cette asymétrie n'est en général pas visible expérimentalement, d'ailleurs, elle est déjà plus difficile à mettre en évidence en partant d'une distribution d'électrons sphérique puis en effectuant une inversion d'Abel. Cependant elle permet de comprendre que les dimensions de la région d'interaction ont un impact direct sur la résolution énergétique. Une illustration en est donnée figure 5.12.

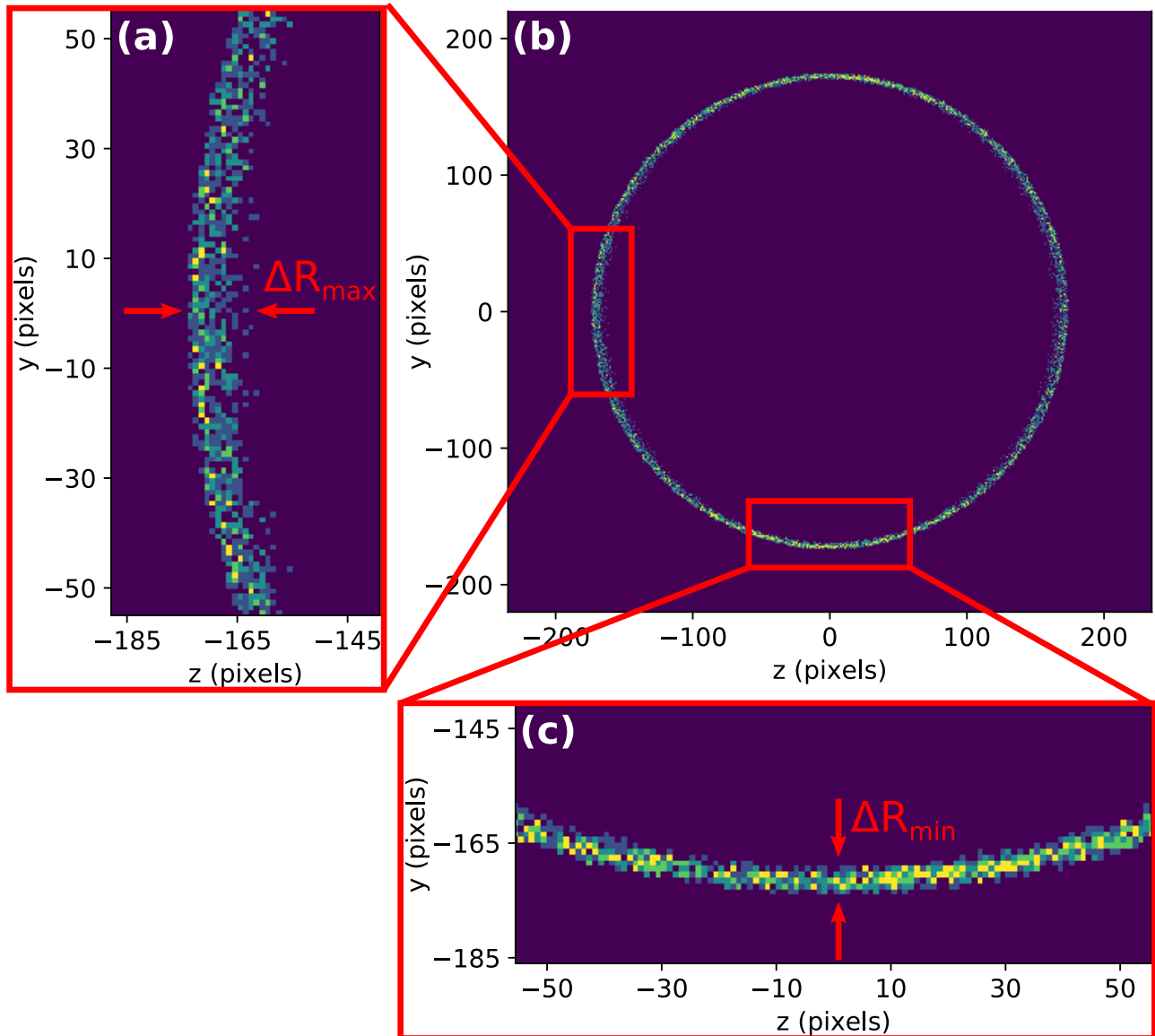


FIGURE 5.11 – Image simulée avec la nouvelle lentille.  $V_{\text{Rep}} = -4$  kV,  $V_{\text{Extr}} = -2,758$  kV,  $L_{\text{vol}} = 500$  mm. La zone d'interaction est un cylindre de rayon  $r_{\text{cyl}} = 1$  mm et de longueur  $l_{\text{cyl}} = 20$  mm.  $10^4$  électrons ont été lancés dans le plan de détection ( $y, z$ ) avec une énergie cinétique initiale  $E_c = 1$  eV. L'image complète de  $74 \text{ mm} \times 74 \text{ mm}$  est échantillonnée sur  $1024 \times 1024$  pixels (1 pixel =  $72 \mu\text{m}$ ). L'image (b) en est la partie centrale ( $400 \times 400$  pixels environ). Des portions de cette dernière sont agrandies et donnent les images (a) et (c).

Sur cette figure sont tracées les évolutions de  $\Delta R_{\min}$  et  $\Delta R_{\max}$  en fonction de  $l_{\text{cyl}}$  et  $r_{\text{cyl}}$ . En première approximation, il semble que l'on ait :

$$\begin{cases} \Delta R_{\min} \propto r_{\text{cyl}} \\ \Delta R_{\max} \propto l_{\text{cyl}} \end{cases} \quad (5.9)$$

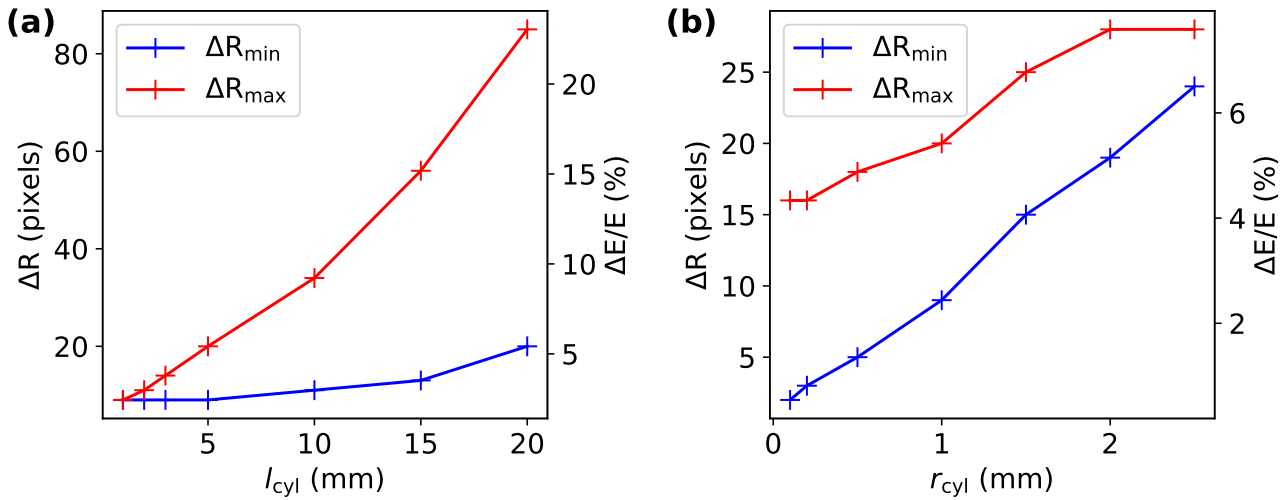


FIGURE 5.12 – Évolution de  $\Delta R_{\text{min}}$  et  $\Delta R_{\text{max}}$  en fonction (a) de la longueur du cylindre  $l_{\text{cyl}}$  pour une valeur  $r_{\text{cyl}} = 1$  mm fixée (b) du rayon  $r_{\text{cyl}}$  du cylindre pour une valeur  $l_{\text{cyl}} = 5$  mm fixée.  $V_{\text{Rep}} = -4$  kV,  $V_{\text{Extr}} = -2,89$  kV,  $L_{\text{Vol}} = 250$  mm et les électrons ont une énergie de 20 eV. Les images de 74 mm  $\times$  74 mm sont décomposées en 2048  $\times$  2048 pixels (1 pixel = 36  $\mu$ m).

On peut l'expliquer ainsi : le cylindre étant en général plus long que large, on s'attend à ce que sa longueur soit à l'origine de la moins bonne résolution c'est-à-dire  $\Delta R_{\text{max}}$  car c'est elle qui s'éloigne le plus du cas d'une zone d'interaction ponctuelle. Ce même raisonnement explique également le lien entre le rayon du cylindre et  $\Delta R_{\text{min}}$ .

Cependant on constate sur la figure 5.12 que cette explication n'est pas suffisante. En effet  $l_{\text{cyl}}$  influe également sur  $\Delta R_{\text{min}}$  et  $r_{\text{cyl}}$  sur  $\Delta R_{\text{max}}$ . On ne peut donc isoler strictement ces deux dimensions et les associer simplement, l'une à  $\Delta R_{\text{min}}$  et l'autre à  $\Delta R_{\text{max}}$ .

Pour estimer la résolution en énergie, la valeur de  $\Delta R_{\text{max}}$  semble plus pertinente que celle de  $\Delta R_{\text{min}}$  pour deux raisons :

- elle majore la résolution pour une image donnée, ce qui paraît plus honnête et concret qu'une valeur moyenne;
- elle a pour origine la longueur  $l_{\text{cyl}}$  du cylindre qui peut expérimentalement être modifiée plus facilement (il suffit d'éloigner ou rapprocher le jet) que son rayon (tache focale du faisceau XUV, en principe fixée). La conséquence est que pour estimer la résolution pour d'autres valeurs de  $l_{\text{cyl}}$  que celle utilisée dans les simulations, il suffira en première approximation d'effectuer une simple règle de trois en multipliant les résultats par le rapport entre ancienne et nouvelle valeur de  $l_{\text{cyl}}$ .

### Distributions de vitesses circulaires ou sphériques

On peut à présent se demander si les valeurs de  $\Delta R$  ont du sens bien que la distribution initiale de vecteurs vitesse soit contenue dans un plan seulement, contrairement à la réalité. Pour tenter de répondre à cette question, les valeurs de  $\Delta R$  ainsi extraites ont été comparées avec celle obtenue à partir d'une distribution de vitesses sphérique puis inversion d'Abel. Une énergie initiale de 1 eV a été choisie ainsi que des paramètres  $r_{\text{cyl}} = 0,1$  mm et  $l_{\text{cyl}} = 3$  mm, plus réalistes que ceux de la figure 5.11. La zone d'interaction étant beaucoup plus petite, la résolution est

en conséquence bien meilleure, comme discuté plus haut. Pour éviter que la distribution finale après inversion d'Abel ne se réduise à un pixel ou deux, on choisit alors un rapport  $V_{\text{Extr}}/V_{\text{Rep}}$  qui défocalise légèrement la lentille pour obtenir de plus grandes valeurs de  $\Delta R$ .

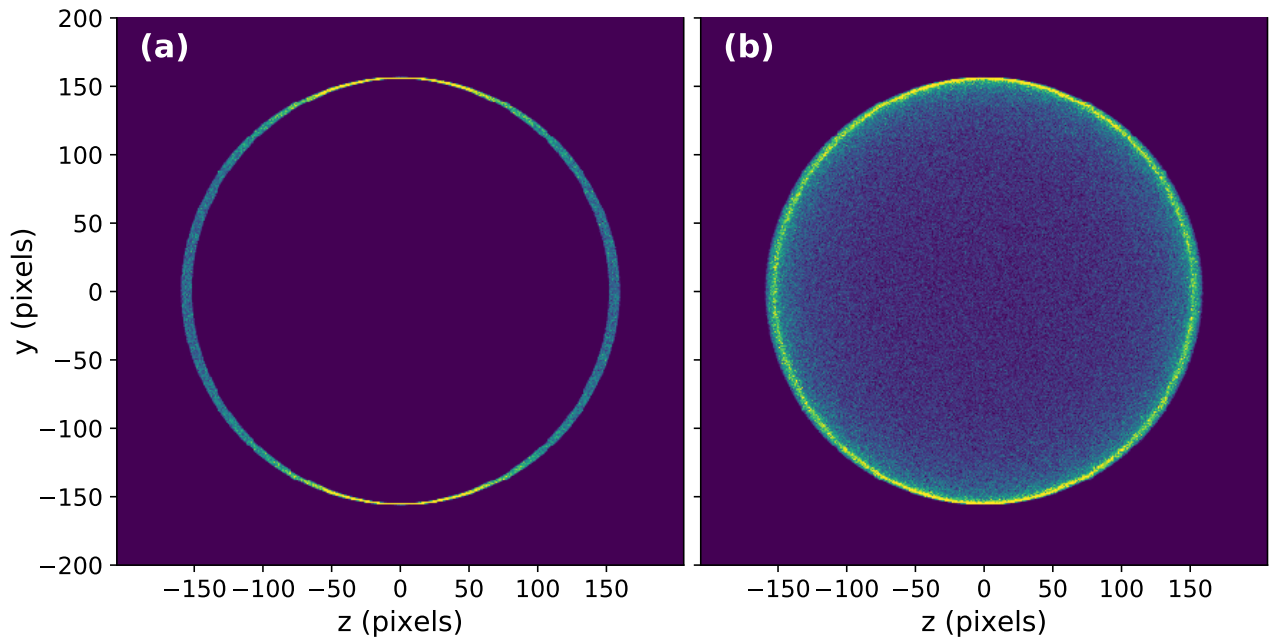


FIGURE 5.13 – Comparaison des images obtenues pour des distributions de vitesses (a) circulaire (b) sphérique.  $V_{\text{Rep}} = -5$  kV,  $V_{\text{Extr}} = -3,945$  kV,  $L_{\text{vol}} = 500$  mm,  $r_{\text{cyl}} = 0,1$  mm,  $l_{\text{cyl}} = 3$  mm. Le nombre d'électrons lancés est de  $1 \times 10^5$  pour (a) et  $7,2 \times 10^5$  pour (b).

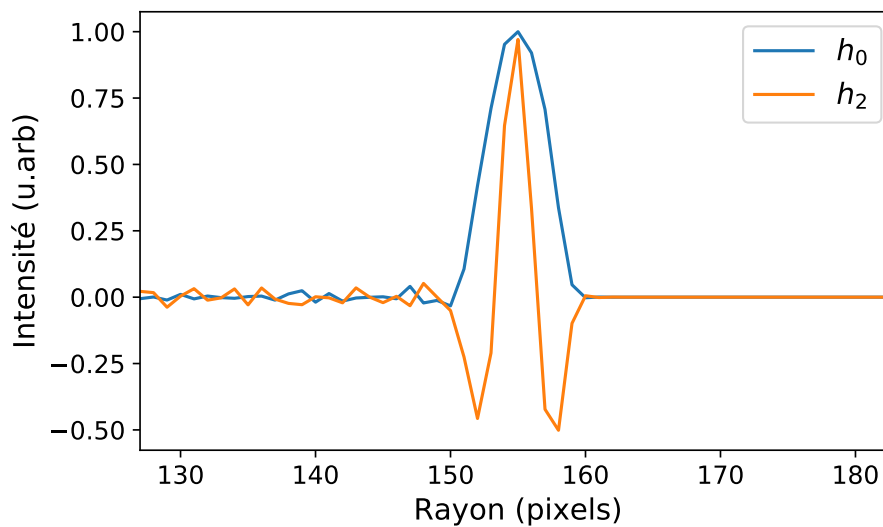


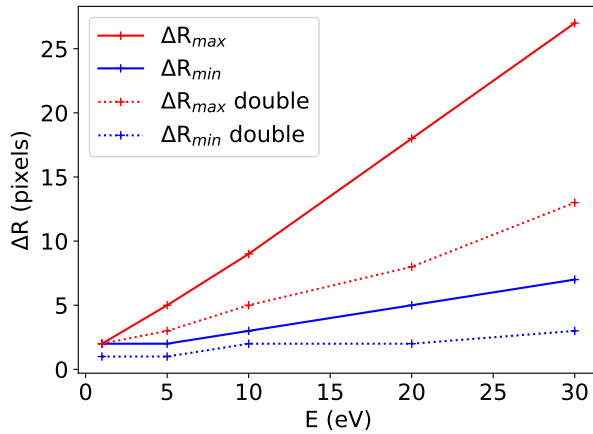
FIGURE 5.14 – Valeurs de  $h_0$  et  $h_2$  obtenues après inversion d'Abel de l'image (b) de la figure 5.13.

La figure 5.13 compare les deux images obtenues dans le cas d'une part d'une distribution de vitesses circulaire (cas précédent), d'autre part sphérique. Pour cette dernière, une inversion d'Abel est ensuite opérée et tracée sur la figure 5.14. On observe alors une largeur pied à pied d'une dizaine de pixels pour  $h_0$ . Bien que l'on n'extrait qu'une seule valeur, il existe toujours une asymétrie verticale/horizontale, qui se traduit cette fois par une valeur de  $h_2$  non nulle. Dans le

cas d'une distribution de vitesses circulaire, on extrait  $\Delta R_{\min} = 2$  pixels et  $\Delta R_{\max} = 15$  pixels. La largeur obtenue avec une distribution sphérique puis inversion d'Abel est donc proche de la valeur moyenne de  $\Delta R_{\min}$  et  $\Delta R_{\max}$  qui vaut 8,5 pixels. Il semble donc que les résultats fournis par ces deux types de distributions initiales soient compatibles, ce qui valide l'utilisation de distributions de vitesses initiales circulaires.

#### 5.3.4.4 Dimensions de la lentille

Comme présenté dans la section précédente, l'extension spatiale de la zone d'interaction a un impact visible sur la résolution du spectromètre. Pour améliorer cette dernière, il faut tendre au maximum vers une distribution ponctuelle en réduisant les dimensions de la zone d'interaction. Une autre approche consiste à augmenter la taille de la lentille. En effet, ce n'est pas vraiment la taille « absolue » de la zone d'interaction qui importe mais plutôt le rapport entre sa taille et les dimensions caractéristiques de la lentille.



(a)

Énergie (eV)	$\Delta R_{\min}$ (pixels)	$\Delta R_{\max}$ (pixels)	$\Delta R_{\min}$ double (pixels)	$\Delta R_{\max}$ double (pixels)
1	2	2	1	2
5	2	5	1	3
10	3	9	2	5
20	5	18	2	8
30	7	27	3	13

(b)

FIGURE 5.15 – Évolution de la résolution spatiale  $\Delta R$  en fonction de l'énergie des électrons pour deux tailles de lentilles (nouvelle configuration). Les valeurs notées « double » correspondent à une lentille deux fois plus grande. Les données sont tracées dans (a) et regroupées dans (b).  $L_{\text{vol}} = 250$  mm,  $r_{\text{cyl}} = 0,5$  mm,  $l_{\text{cyl}} = 5$  mm,  $V_{\text{Rep}} = -4$  kV,  $V_{\text{Extr}} = -3,140$  kV pour la lentille double et  $-2,890$  kV pour la lentille de taille originale. 1 pixel correspond ici à  $36 \mu\text{m}$ .

La figure 5.15 compare les résolutions spatiales atteintes avec la nouvelle lentille décrite plus haut et son homologue deux fois plus grande, différenciée par le suffixe « double ». On constate effectivement un facteur 2 entre les résolutions ( $\Delta R_{\min}$  et  $\Delta R_{\max}$ ), comme si l'on avait choisi une zone d'interaction deux fois plus petite en rayon et en longueur. L'équivalence n'est cependant pas rigoureusement exacte puisque la longueur de vol est conservée. Le potentiel d'extraction de la grande lentille doit donc être ajusté sinon il correspondrait à une focalisation sur un détecteur placé à deux fois la longueur de vol initiale.

La lentille deux fois plus grande ayant ainsi une meilleure résolution, c'est elle qui a été retenue pour les simulations suivantes.

### 5.3.4.5 Énergie de focalisation

Le point focal de la lentille n'est pas le même selon l'énergie des électrons. Par analogie avec l'optique, on peut appeler cela une aberration chromatique, à la différence qu'ici elle est volontaire dans le plan  $(y, z)$  de détection, mais non souhaitée selon l'axe  $x$  du spectromètre. La figure 5.16 montre la position  $(x, y)$  du point focal de la lentille pour différentes énergies d'électrons. Le détecteur est situé dans le plan  $x = 0$ . Par symétrie cylindrique, le même phénomène se produit dans le plan  $(x, z)$ .

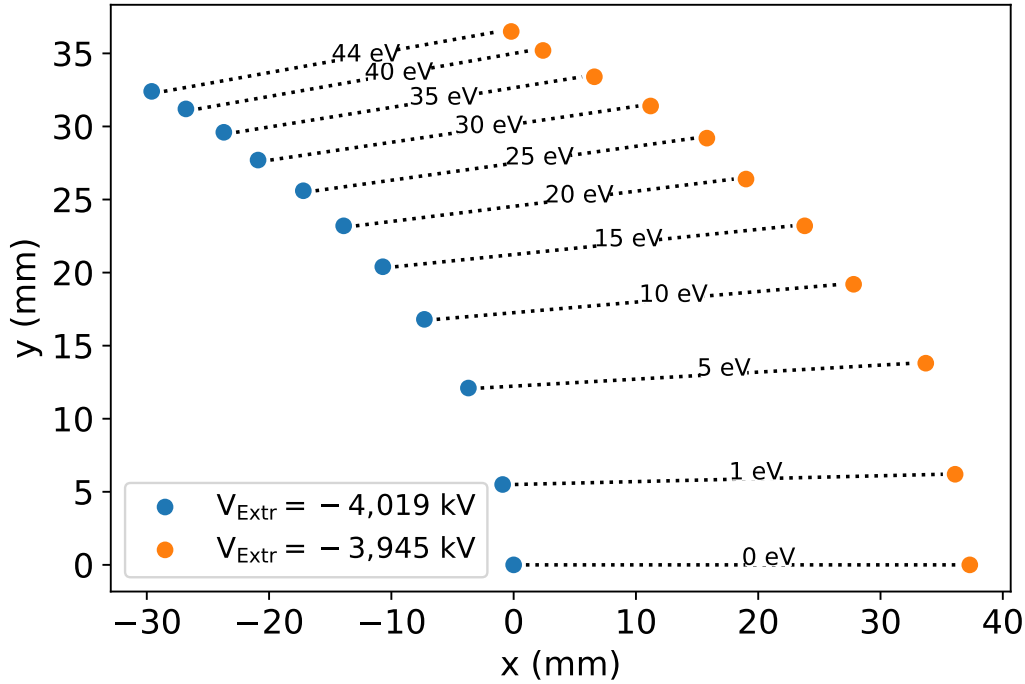


FIGURE 5.16 – Position du foyer de la lentille électrostatique en fonction de l'énergie des électrons. Le détecteur est situé dans le plan  $x = 0$ . Les potentiels appliqués sont  $V_{\text{Rep}} = -5$  kV,  $V_{\text{Ext}} = -4,019$  kV (points bleus) ce qui focalise les électrons d'énergie nulle sur le détecteur et  $V_{\text{Ext}} = -3,945$  kV (points orange) ce qui focalise les électrons d'énergie 44 eV sur le détecteur.

Ainsi, pour un ratio  $V_{\text{Ext}}/V_{\text{Rep}}$  donné, on ne focalise sur le détecteur qu'une seule énergie d'électron. La question qui se pose est donc la suivante : laquelle choisir pour optimiser la résolution en énergie sur la gamme complète ?

La figure 5.17 tente de répondre à cette question. Les résolutions absolue  $\Delta E$  et relative  $\Delta E/E$  y ont été tracées pour plusieurs potentiels d'extraction. On observe que la focalisation à 30 (courbe rouge) ou 40 eV (courbe violette) donne une résolution absolue plus homogène sur la gamme d'énergie que la focalisation à 0 eV (courbe bleue). La raison vient de la relation entre rayon  $R$  et énergie cinétique  $E$ , qui d'après l'équation 5.1, s'écrit

$$E = KR^2 \quad (5.10)$$

ce qui donne :

$$\begin{cases} \frac{\Delta E}{E} \simeq 2 \frac{\Delta R}{R} = 2\sqrt{K}\Delta R \times \frac{1}{\sqrt{E}} \\ \Delta E \simeq 2KR\Delta R = 2\sqrt{K}\Delta R \times \sqrt{E}. \end{cases} \quad (5.11)$$



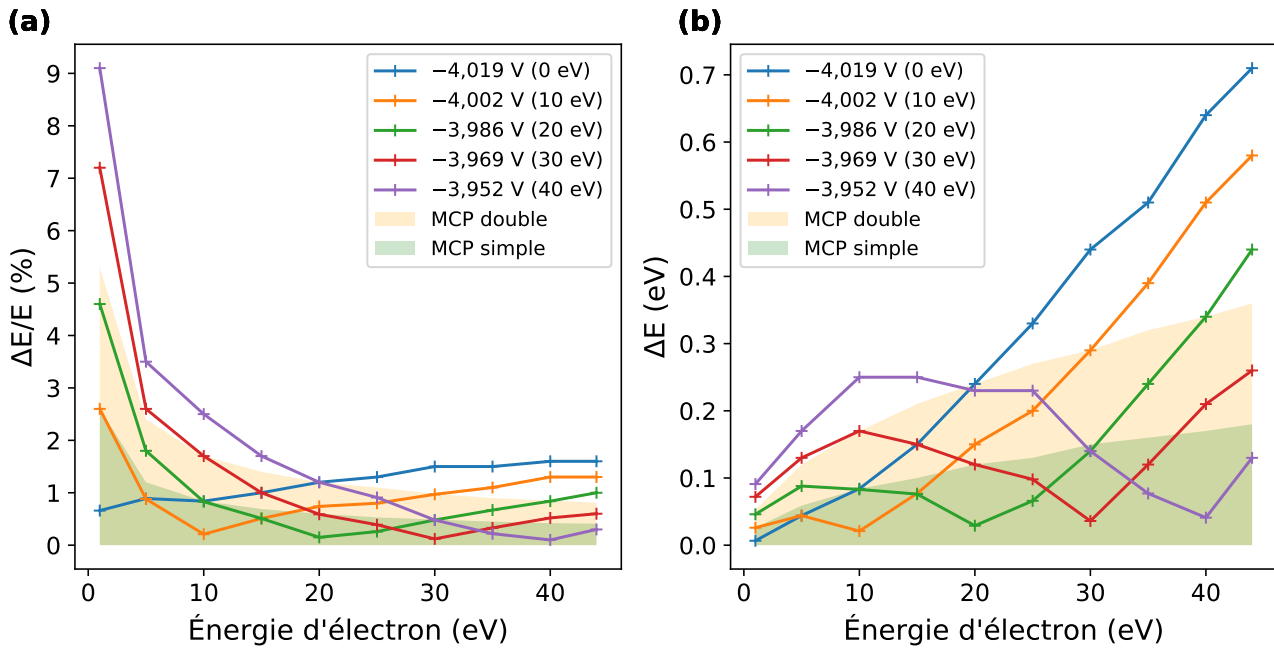


FIGURE 5.17 – Résolution en énergie donnée par (a)  $\Delta E/E$  (résolution relative) et (b)  $\Delta E$  (résolution absolue) en fonction de l'énergie des électrons, pour différentes valeurs de  $V_{\text{Extr}}$  donc pour une focalisation optimisée à différentes énergies (notées entre parenthèses).  $V_{\text{Rep}} = -5\text{kV}$ ,  $L_{\text{vol}} = 250\text{ mm}$ ,  $r_{\text{cyl}} = 0,1\text{ mm}$ ,  $l_{\text{cyl}} = 3\text{ mm}$ . Les zones vertes et orange représentent la limite imposée par les MCPs dans le cas d'une amplification à un ou deux étages respectivement.

Ainsi, en optimisant la lentille à haute énergie, la défocalisation causée par celle-ci à basse énergie est compensée par sa résolution intrinsèquement meilleure dans cette région. En revanche, en optimisant la lentille à basse énergie, la baisse intrinsèque de résolution et la défocalisation jouent dans le même sens, ce qui dégrade davantage la résolution absolue à haute énergie.

Ces équations peuvent être comparées aux équations 1.45 page 35 qui concernent le MBES. On peut notamment constater que contrairement à celui-ci, la résolution relative s'améliore à haute énergie (en mettant de côté les aberrations discutées plus haut).

Sur la figure 5.17 (b), on constate qu'il est possible d'obtenir localement une résolution absolue inférieure à 100 meV, pour n'importe quelle valeur d'énergie en adaptant  $V_{\text{Extr}}$ . Ceci peut par exemple s'avérer particulièrement intéressant pour étudier un pic satellite résonant par spectroscopie Rainbow-RABBIT, comme il sera discuté au chapitre 6.

Les zones orange et vertes représentées sur la figure 5.17 modélisent les limites de la résolution spatiale des MCPs, qui est à présent discutée.

### 5.3.4.6 Limitation des MCPs

Lors de l'optimisation de la lentille électrostatique et de l'estimation de la résolution du spectromètre, il est important de prendre également en compte les caractéristiques du système de détection, qui peuvent s'avérer limitantes sur la résolution globale de l'appareil. C'est le cas des MCPs. Lorsqu'un électron entre en contact avec l'intérieur d'un des canaux, une cascade d'électrons se produit et percute l'écran de phosphore qui se met à fluorescer. La tache lumineuse

correspondante, détectée expérimentalement, n'est pas ponctuelle et son extension spatiale dépend du nombre d'étages d'amplification, autrement dit du nombre de galettes. Dit simplement, plusieurs étages d'amplification entraînent une cascade d'électrons plus importante (meilleur gain) dont l'extension spatiale est cependant plus étalée, car la sortie d'un canal est couplée en moyenne à trois canaux de l'étage suivant, résultant en un étalement du paquet d'électrons. Le gain considérable procuré par les MCPs en configuration Z-stack (trois étages) n'étant pas utile dans notre cas, ce sont des configurations à un (simple) et deux étages (double ou chevron) qui sont comparées ici.

Pour une taille de canaux de  $10\ \mu\text{m}$ , la résolution spatiale d'une MCP simple est de l'ordre de  $50$  à  $100\ \mu\text{m}$  (valeur communiquée par le constructeur) et de l'ordre de  $150\ \mu\text{m}$  pour une MCP double. Il est donc possible de déterminer leur résolution énergétique limite. On note que ces résolutions spatiales sont moins bonnes que celle de la caméra utilisée ( $1\ \text{pixel} = 36\ \mu\text{m}$ ). Par ailleurs, l'écran de phosphore, constitué d'un pavé de microfibres optiques, possède une résolution spatiale évaluée à quelques microns par le constructeur. C'est donc bien la MCP qui limite la résolution spatiale du détecteur.

Cette limite de résolution a ainsi été prise à 2 pixels ( $72\ \mu\text{m}$ ) sur la caméra pour une MCP simple et 4 pixels ( $144\ \mu\text{m}$ ) pour une MCP double. Ces valeurs de  $\Delta R$  constantes sont ensuite converties en résolution énergétique par l'équation 5.8 pour chaque valeur d'énergie. Les résultats sont tracés sur la figure 5.17 sous forme de zones vertes (MCP simple) et orange (MCP double) pour pouvoir être comparés avec la résolution de la lentille électrostatique.

On remarque sur la figure 5.17 que pour une MCP double, la limite de résolution est assez importante : pour une focalisation à  $0\ \text{eV}$  (courbe bleue), la moitié inférieure du spectre est limitée en résolution par la MCP. En revanche pour une MCP simple, cette limite est bien moins contraignante. Cette observation a motivé le choix d'une MCP simple pour le système de détection.

## 5.4 Construction du spectromètre

L'étude théorique présentée à la section précédente a permis de déterminer une géométrie de lentille électrostatique donnant accès à la gamme d'énergie souhaitée avec une résolution satisfaisante. Elle a également permis d'étudier l'influence de paramètres additionnels comme la taille de la zone d'interaction ou le type de détecteur sur la résolution du spectromètre et contribué à définir un premier cahier des charges pour sa construction. Cette section décrit cette nouvelle étape. À caractère technique, elle a notamment pour but de montrer d'une part la grande variété des éléments qui constituent le spectromètre, d'autre part que de nombreux détails pratiques peuvent avoir leur importance, y compris sur les spectres finalement mesurés.

Le spectromètre complet peut se décomposer en plusieurs parties : le châssis, l'enceinte à vide, les pompes, la lentille électrostatique, l'injection de gaz, l'électronique et la détection. S'ajoute à cela une partie logicielle pour enregistrer les images prises par la caméra.

### 5.4.1 Châssis

Le châssis est la colonne vertébrale du spectromètre. Une photo en est montrée figure 5.18. Pour permettre à ce dernier d'être déplacé facilement puis fixé de manière stable à sa position définitive, il est monté sur quatre roues et possède des pieds rétractables (en les vissant) qui peuvent être déployés pour immobiliser l'ensemble. Sur le cadre métallique principal en aluminium profilé est posé un plateau en acier inoxydable supportant le spectromètre, qui permet d'être ajusté horizontalement à l'aide de huit vis (deux par côté) et verticalement grâce à trois écrous (voir figure 5.18).

Ceci permet d'aligner le spectromètre sur le foyer du faisceau IR/XUV et est d'autant plus important que le contraire, aligner le faisceau sur le spectromètre, est déconseillé. En effet, le faisceau est focalisé à l'aide d'un miroir torique et la position de son foyer est le résultat du réglage de ce miroir afin de minimiser les aberrations, elle est donc imposée sous peine de dégrader le foyer. Le spectromètre doit en conséquence pouvoir se centrer sur ce foyer, rendant absolument nécessaire la présence de telles vis de réglage.

### 5.4.2 Enceinte à vide et injection de gaz

La lentille électrostatique ainsi que le détecteur sont placés sous vide, donc contenus dans une enceinte. Cette enceinte doit répondre à plusieurs critères :

- contenir la lentille électrostatique ;
- contenir le détecteur qui doit être à une distance précise de la lentille tout en ayant une face à l'air libre (voir sa description plus loin) ;
- permettre l'injection de gaz ;
- être connectée à des pompes turbomoléculaires assurant un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-6}/10^{-7}$  mbar ;
- permettre des passages de tension air/vide pour alimenter la lentille électrostatique ;
- permettre le passage des faisceaux XUV/IR.

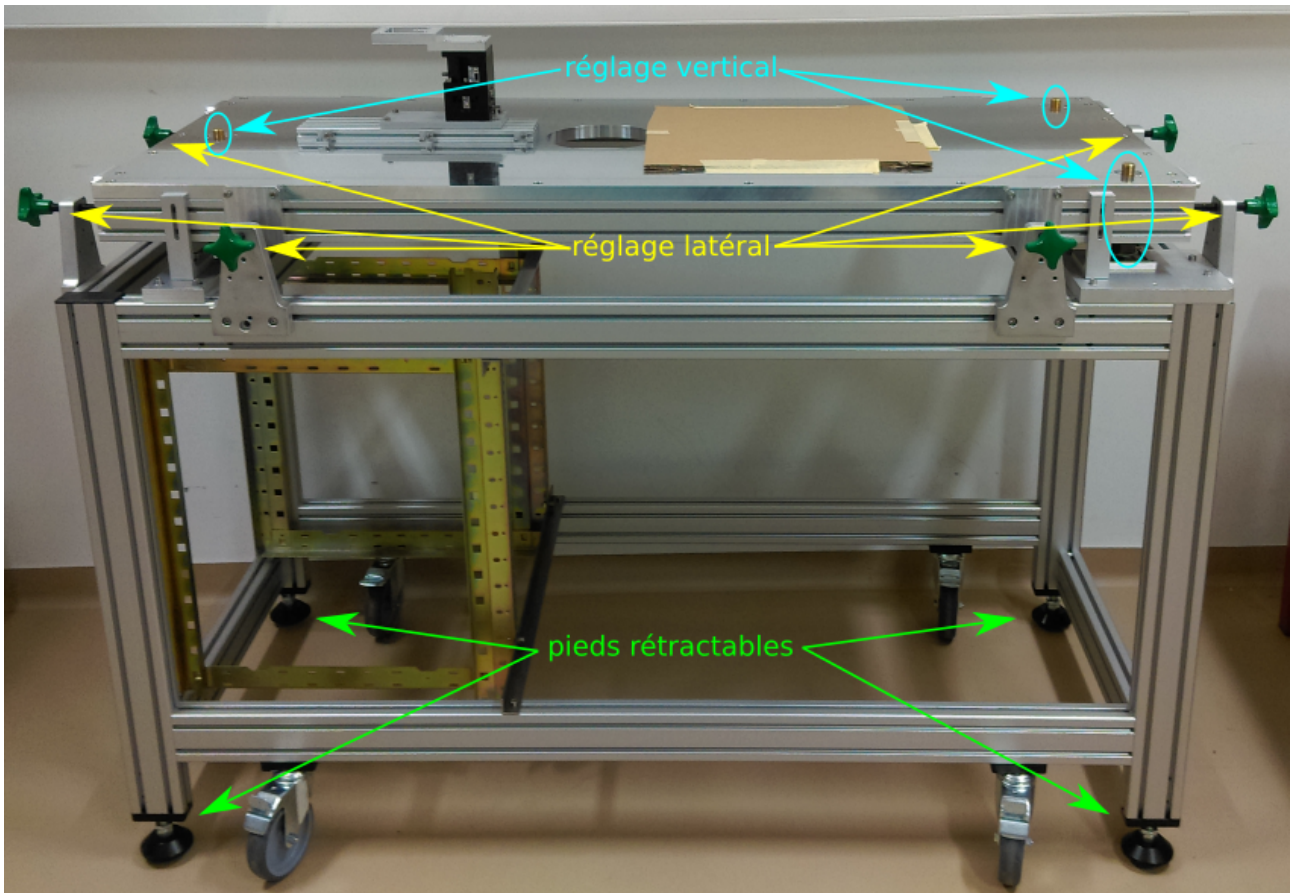


FIGURE 5.18 – Châssis du spectromètre.

Ces critères sont évidents mais soulèvent de nombreuses questions pratiques lorsque l'on doit y répondre. La solution choisie a été de concevoir une enceinte sur mesure. Sa photo est montrée figure 5.19. Elle possède de nombreuses ouvertures, dont les fonctions sont détaillées sur cette même figure, et peut se diviser en deux parties :

- une partie « source » contenue dans une croix à six ouvertures avec des connexions de type DN250-ISO-K (à gauche sur la figure 5.19). Elle contient le système d'injection de gaz et est vissée sur le plateau ;
- une partie « détecteur » contenue dans une plus petite chambre cylindrique (à droite sur la figure 5.19) connectée d'un côté à la première chambre et de l'autre accueillant le détecteur (MCP + Phosphore) venant se fixer à l'aide d'une bride DN160-CF.

La raison de cette séparation est de permettre d'injecter un maximum de gaz côté source en limitant la pression résiduelle côté détecteur (si la pression est supérieure à quelques  $10^{-5}$  mbar, la MCP ne peut pas être allumée sans être endommagée). L'interface entre ces deux parties est assurée par la lentille électrostatique, plus ou moins étanche comme on le verra plus loin. Typiquement, la différence de pression entre les côtés source et détecteur est d'environ un facteur 10. Autrement dit, on peut injecter du gaz jusqu'à une pression résiduelle d'environ  $10^{-4}$  mbar (côté source) sans endommager la MCP.



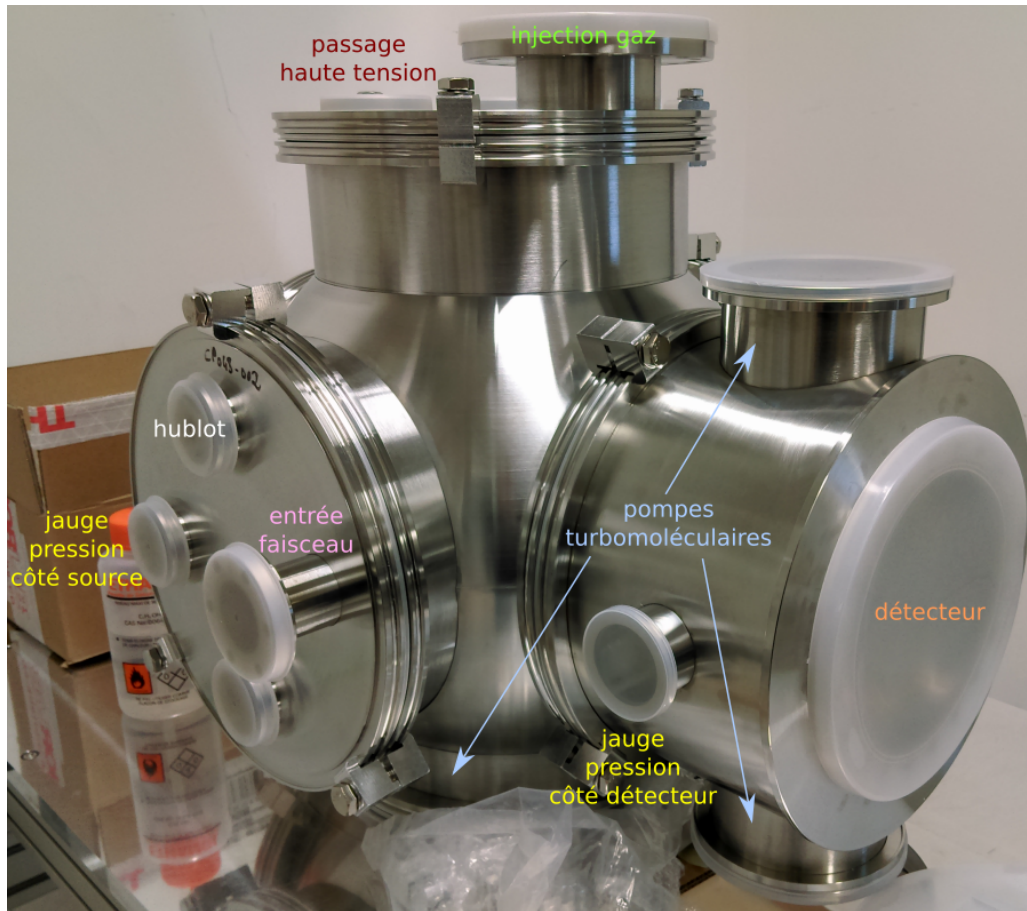


FIGURE 5.19 – Enceinte du spectromètre.

Ces conditions sont permises par l'installation de deux pompes turbomoléculaires, l'une côté source et l'autre côté détecteur. La première est la plus puissante car elle doit évacuer la majorité du gaz injecté. C'est une Leybold *Turbovac MAG W 2200iP* (2200 L/s) raccordée sous la chambre source (avec une bride DN250 ISO-F) par l'intermédiaire du plateau, qui possède à cet effet une ouverture et des trous taraudés. La seconde, plus petite, est une Pfeiffer *ATH500M* (500 L/s) et est installée au-dessus de la chambre du détecteur. Une bride supplémentaire a été prévue sous la chambre de détection pour pouvoir accueillir une seconde pompe turbomoléculaire côté détection au cas où l'on souhaiterait diminuer davantage la pression côté détection. Une seconde ouverture a d'ailleurs été usinée dans le plateau pour pouvoir la loger.

L'injection de gaz se fait par un jet continu, qui pour être aligné au mieux avec la lentille électrostatique est monté sur un manipulateur trois axes Vinci Technologies *MT3Z 100* fixé sur l'enceinte avec une bride DN100-CF. Sa course selon  $x$  (axe du spectromètre) est de 100 mm et de 24 mm sur les autres axes. Avant de pénétrer dans la lentille électrostatique, le gaz traverse un écorceur (en anglais *skimmer*). C'est une pièce conique qui ne va transmettre que la partie centrale du jet et permettre son refroidissement par détente adiabatique.

L'ensemble {manipulateur + jet de gaz + écorceur} peut être monté à deux endroits possibles pour permettre une injection selon l'axe du spectromètre ou perpendiculaire à celui-ci. Dans la première configuration, le jet peut être placé au plus près du faisceau laser (54 mm envi-

ron lorsque le jet est pratiquement contre l'écorceur), permettant ainsi de maximiser la densité au niveau de la zone d'interaction, donc le signal de photoélectrons. Dans la seconde configuration, la géométrie permet de déterminer la température du jet en mesurant la distribution de vitesse des ions. Le jet est cependant plus éloigné du faisceau (82 mm au plus près).

Les ouvertures restantes que l'on voit sur la figure 5.19 permettent d'installer deux jauges de pression Bayard-Alpert ITR90, des hublots, des passages de tension et également le passage du faisceau laser (bride de type DN40-CF).

### 5.4.3 Lentille électrostatique

La réalisation pratique de la lentille électrostatique n'a pas été simple. La grande taille des électrodes ainsi que la longueur de vol relativement courte ont fait apparaître des contraintes spatiales fortes. Sur les VMIS il est de plus d'usage de protéger la lentille électrostatique des champs magnétiques extérieurs en l'entourant d'un cylindre en  $\mu$ -métal (voir chapitre 1). Ici, il n'y a pas assez de place pour protéger la lentille électrostatique de cette manière. Néanmoins, il a été remarqué que la forme de la lentille conçue sous SIMION (voir figure 5.9 (b)) était globalement cylindrique vue de l'extérieur et qu'en la réalisant en  $\mu$ -métal elle pourrait éventuellement se blinder elle-même. Après discussion avec le fabricant, il a été indiqué que les électrodes pouvaient effectivement être fabriquées en  $\mu$ -métal, mais pas sous la forme massive de la figure 5.9 (b). Ainsi, le profil extérieur des électrodes a été affiné pour permettre leur fabrication par cintrage puis soudure de plaques de  $\mu$ -métal d'épaisseurs 1 ou 2 mm (selon les endroits). La conception finale est montrée sur la figure 5.20. Le profil intérieur des électrodes n'ayant pas été modifié, les performances de cette lentille sont en principe identiques à celles de la lentille de la figure 5.9 (b). Ceci a bien sûr été confirmé en effectuant les mêmes simulations que celles décrites plus haut avec cette nouvelle lentille. Par ailleurs, un trou dans le répulseur a été ajouté afin de modéliser l'injection du gaz. À l'aide de simulations supplémentaires, il a été constaté que sa présence ne changeait pas non plus les résultats présentés plus haut. Ces derniers restent donc valides pour décrire la lentille effectivement construite

Entre les électrodes sont placées des entretoises en PTFE (téflon) et l'ensemble est maintenu à l'aide de huit tiges filetées en Nylon. Le PTFE et le Nylon sont des isolants ayant l'avantage de ne pas dégazer lorsqu'on les place sous vide. Sur l'entretoise placée entre le répulseur et l'extracteur sont percés deux trous de diamètre 10 mm pour permettre au faisceau d'entrer et sortir. Est également installé un support pour fixer l'écorceur. Un second support d'écorceur est par ailleurs fixé sur le répulseur, lui-même percé à cet endroit. Une photo de la lentille une fois réalisée est montrée figure 5.21. Elle est installée dans l'enceinte source et fixée avec les mêmes tiges filetées. Comme on peut le constater, elle possède un nombre d'ouvertures limité et assure donc une certaine étanchéité avec la chambre de détection. Dans cette dernière, un cylindre en  $\mu$ -métal est installé, de diamètre comparable à celui des électrodes, afin de blinder le tube de vol jusqu'au détecteur. Ce cylindre est percé de quelques trous qui facilitent le pompage de la chambre sans pour autant que les lignes de champ magnétique puissent pénétrer le tube de vol. Pour éviter tout risque de perturbation magnétique, toutes les pièces métalliques, visserie comprises, sont non ferromagnétiques (« amagnétiques »), principalement en 304L et 316L pour

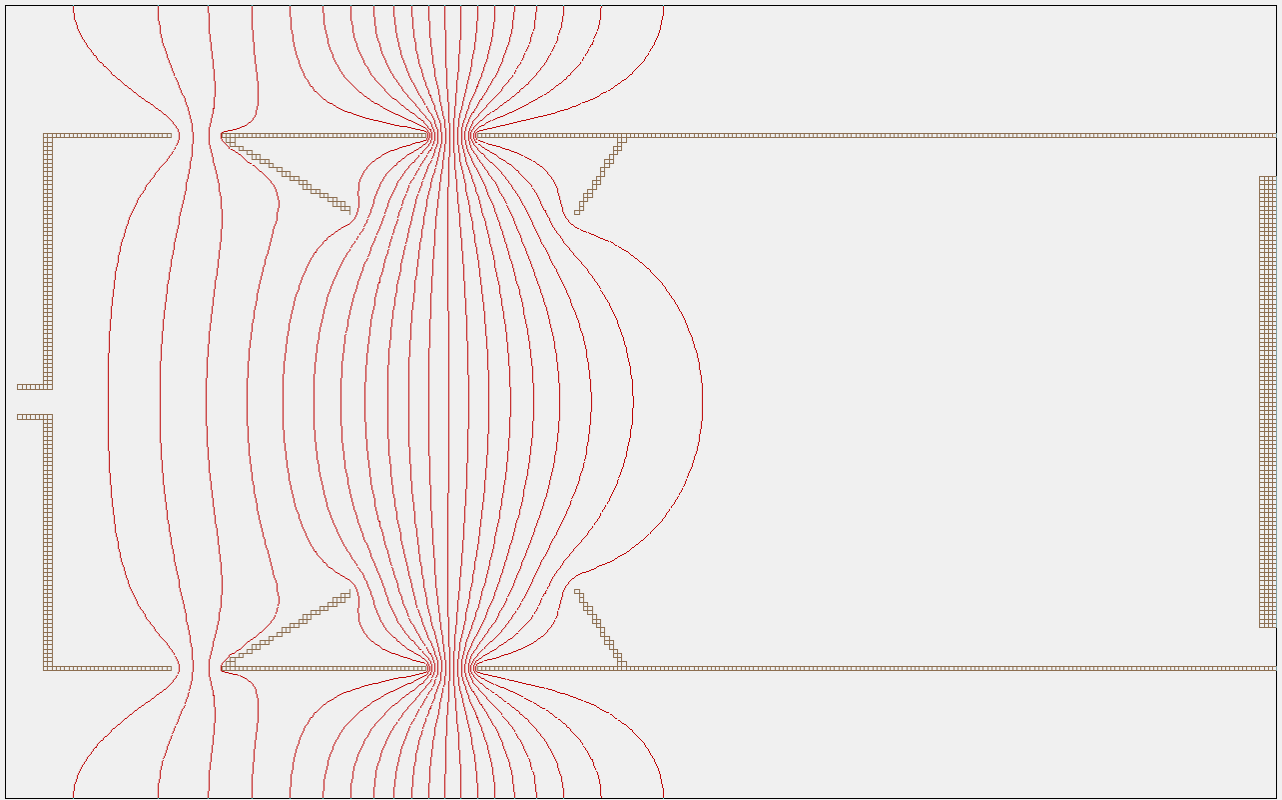


FIGURE 5.20 – Version définitive de la lentille électrostatique.

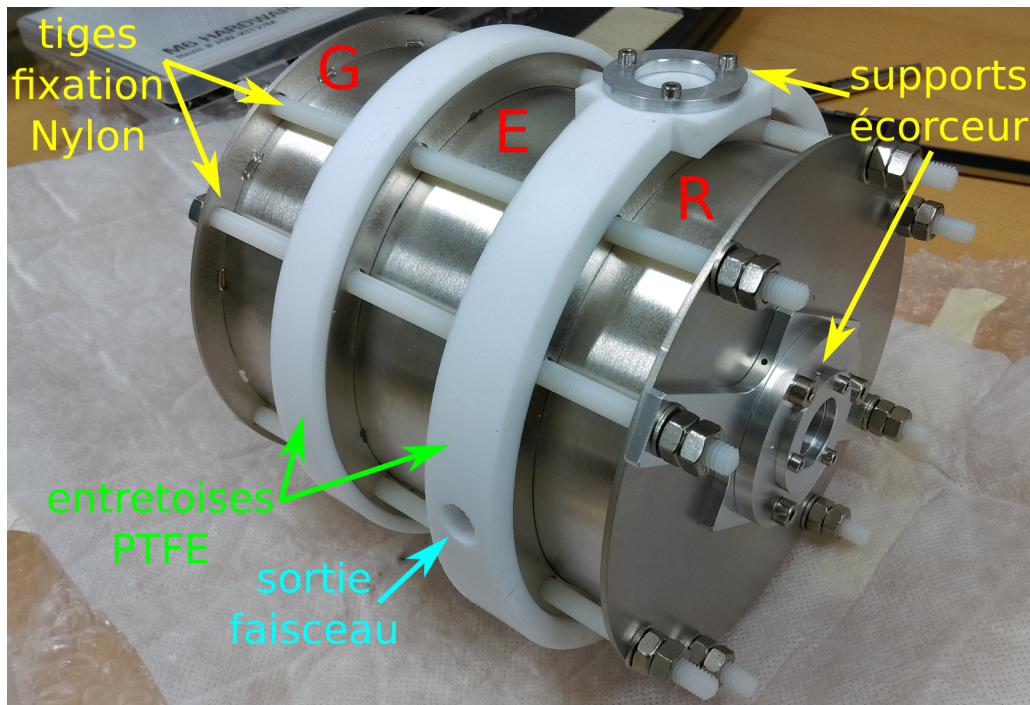


FIGURE 5.21 – Photo de la lentille électrostatique. Les lettres R, E et G désignent respectivement le répulseur, l'extracteur et la masse.



l'acier inoxydable et AU4G pour l'aluminium. Par ailleurs, le choix de jauges de pression de type Bayard-Alpert (cathode chaude) a été préféré aux jauges à cathode froide elles-même magnétiques.

#### 5.4.4 Électronique

L'étape suivante consiste à alimenter en haute tension le détecteur, le répulseur et l'extracteur. La MCP et l'écran de phosphore (Photonis *APD 1 PS 75/12/10/8 I 60:1 NR 8" P43*) sont montés sur une bride munie de passages de tension aboutissant à des connecteurs côté air. Pour le répulseur et l'extracteur, il a fallu réaliser ces passages. Deux passages vide/air sont montés sur une bride DN40-CF, puis raccordés électriquement au répulseur et à l'extracteur grâce à des fils gainés avec du kapton (un autre isolant qui ne dégaze pas sous vide). L'électrode de masse est raccordée mécaniquement à la masse car elle est en contact avec l'enceinte, elle-même à la masse avec le reste du spectromètre.

Sur les VMIS, il est généralement d'usage d'appliquer à la MCP non pas une tension continue mais une porte de tension, générant ainsi une porte de gain. Ceci permet de filtrer temporellement le signal détecté et permet de se débarrasser d'éventuels électrons ou ions secondaires, créés par exemple par des collisions sur les électrodes, et qui arrivent à des temps plus longs que les électrons/ions directs.

Le gain de la MCP n'est pas linéaire avec la tension mais suit plutôt une loi exponentielle. Autrement dit, diminuer la tension de quelques centaines de volts suffit à atténuer considérablement le signal mesuré. En pratique, une tension continue est appliquée, insuffisante pour détecter du signal, puis est ajoutée une porte de tension de seulement quelques centaines de volts d'amplitude. Minimiser l'amplitude de la porte permet de gagner en temps de montée et descente en tension et donc d'une certaine manière d'augmenter la résolution temporelle du filtrage. Pour créer une telle porte de tension, plusieurs étapes sont nécessaires.

D'abord, une porte de tension d'amplitude de l'ordre de 1 V est générée. En pratique cette impulsion est déclenchée par un signal électronique venant du laser et permet au système de détection de se synchroniser sur lui. Cette porte de tension est ensuite amplifiée à l'aide d'un commutateur haute tension (ici Behlke *GHTS 30*) préalablement alimenté par une tension égale à l'amplitude de la porte souhaitée. La porte qui en résulte est ensuite additionnée à une tension continue grâce à un boîtier RC, puis connectée à la MCP. Le schéma complet est représenté sur la figure 5.22, où des valeurs de tension typiques sont données et les connecteurs haute tension sont précisés.

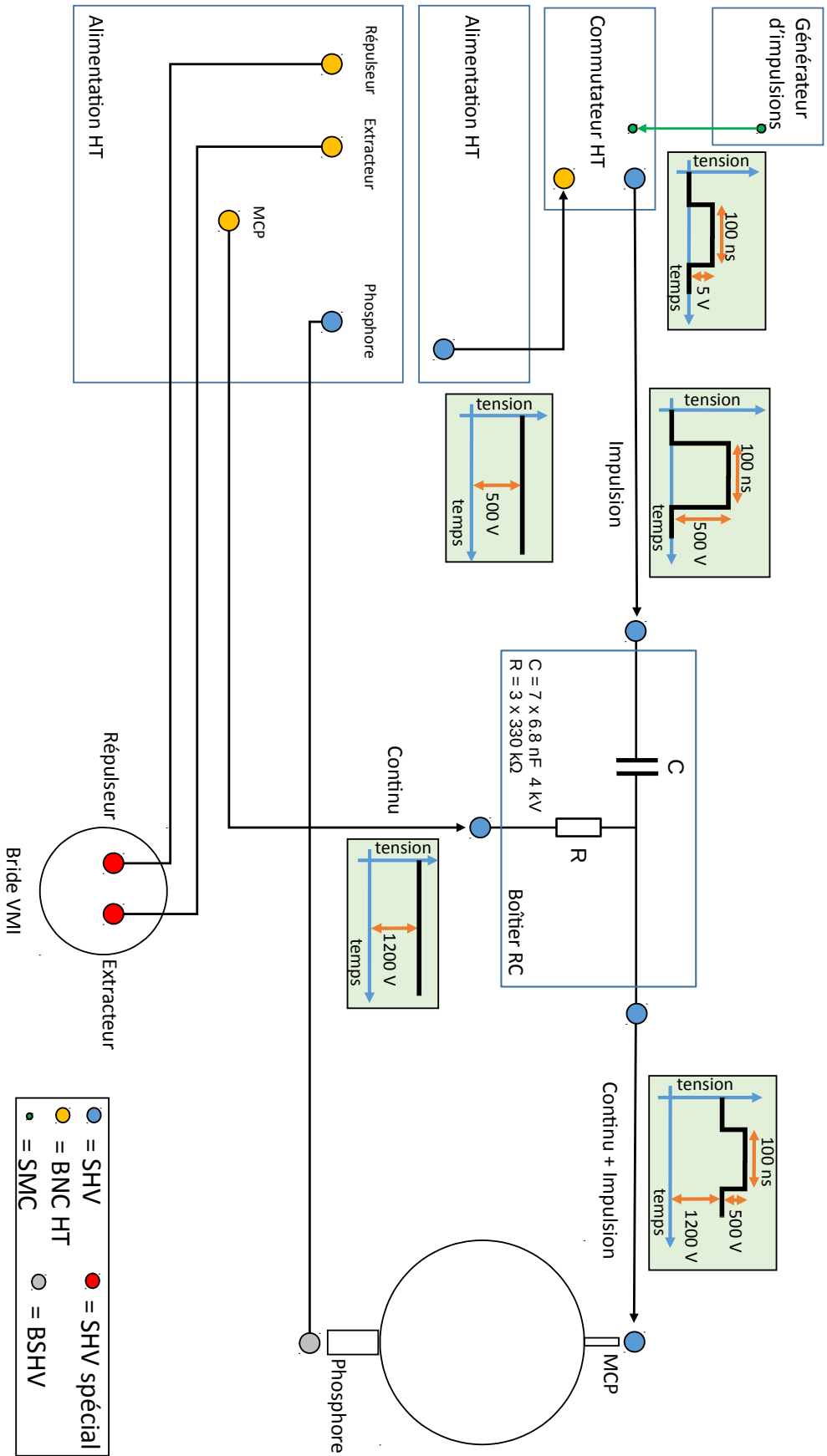


FIGURE 5.22 – Schéma électronique du VMIS. Les flèches n'ont pas de signification physique mais servent à visualiser les étapes de la création de la porte de tension appliquée à la MCP.

### 5.4.5 Acquisition d'images

L'écran de phosphore, placé sous vide, est scellé à un système de fibres optiques aboutissant sur un hublot pour une visualisation à l'extérieur de la chambre. Les images sont enregistrées par une caméra PCO *Edge 4.2*. Ses caractéristiques importantes sont une résolution de  $2048 \times 2048$  pixels, un rendement quantique proche de 80 % à 545 nm (longueur d'onde de fluorescence de l'écran de phosphore en P43) et une plage dynamique de 16 bits. L'objectif monté sur la caméra est de type Xenon 0.95/25 (Schneider-Kreuznach) possédant une grande ouverture relative  $f/0,95$  nécessaire pour que l'image de l'écran de phosphore puisse occuper toute la surface du senseur de la caméra.

Les images prises par la caméra sont transférées à un ordinateur par câble USB 3.0. Ce dernier limite la vitesse d'acquisition globale à 30 images par seconde environ, mais elle est *a priori* suffisante dans notre cas. La communication avec la caméra est effectuée en langage Python, par l'intermédiaire de fonctions C stockées sous forme d'un fichier DLL (*Dynamic Link Library*).

## 5.5 Premières mesures avec une lampe à décharge

Les premiers essais du spectromètre ont été effectués en utilisant pour source lumineuse une lampe à décharge (continue). Ils ont permis de :

- vérifier le bon fonctionnement des différents composants (mécaniques et électroniques) ;
- effectuer un premier réglage des conditions de détection ;
- améliorer le programme d'acquisition grâce à la mesure de signaux réels ;
- développer une procédure d'analyse des images enregistrées.

La lampe à décharge, remplie d'hélium, génère une unique raie d'énergie de photon 21,21 eV (He I) et de largeur spectrale infiniment fine dans notre situation. Cette dernière caractéristique est particulièrement intéressante car elle permet *a priori* d'estimer la résolution du spectromètre directement à partir des spectres mesurés, sans avoir à les déconvoluer par la largeur spectrale de la source.

### 5.5.1 Conditions expérimentales

Les gaz ionisés lors de ces essais sont l'argon et le diazote car d'une part ils sont très commodes à manipuler expérimentalement et d'autre part ils présentent des structures spectrales intéressantes pour tester la résolution du spectromètre :

- l'ionisation de l'argon conduit à deux états spin-orbites de l'ion  $\text{Ar}^+$  :  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$ , séparés de 177 meV seulement ;
- l'ionisation du diazote conduit à trois états de l'ion  $\text{N}_2^+$  :  $X^2\sigma_g^+$ ,  $A^2\Pi_u$  et  $B^2\Sigma_u^+$ , appelés plus simplement X, A et B respectivement. Ces niveaux électroniques se divisent à leur tour en plusieurs niveaux vibrationnels, espacés d'environ 200 meV. Le spectre de photoélectrons complet s'étend alors sur plusieurs électron-volts tout en présentant des sous-structures relativement fines.

Le faisceau de la lampe UV étant divergeant, il est nécessaire de le diaphragmer pour éviter qu'il ne touche les parois de la lentille électrostatique et crée des électrons/ions parasites. Pour cela, plusieurs plaques métalliques percées sont fixées sur l'entretoise entre le répulseur et

l'extracteur et permettent de réduire le diamètre du faisceau à un millimètre environ tout en le collimatant. Ces plaques sont reliées à la masse pour éviter qu'elles ne se chargent lorsqu'elles sont illuminées par la lampe.

En raison de ces conditions d'acheminement du faisceau UV jusqu'à la zone d'interaction, le nombre de photons « utiles » issus de la lampe est relativement faible. En conséquence, il a été nécessaire d'augmenter la densité de gaz de la zone d'interaction au maximum. La pression résiduelle dans la chambre source ne pouvant excéder quelques  $10^{-4}$  mbar (sinon la pression dans la chambre du détecteur serait trop élevée pour pouvoir l'allumer), il a fallu approcher le jet de gaz au plus près de l'écorceur de diamètre 1 mm. Ce dernier est d'ailleurs pratiquement inutile dans une telle configuration car tout le jet peut le traverser. Pour être au plus près du faisceau de la lampe, le gaz est injecté à travers le répulseur, parallèlement à l'axe du spectromètre. La distance jet/faisceau est alors de 54 mm environ.

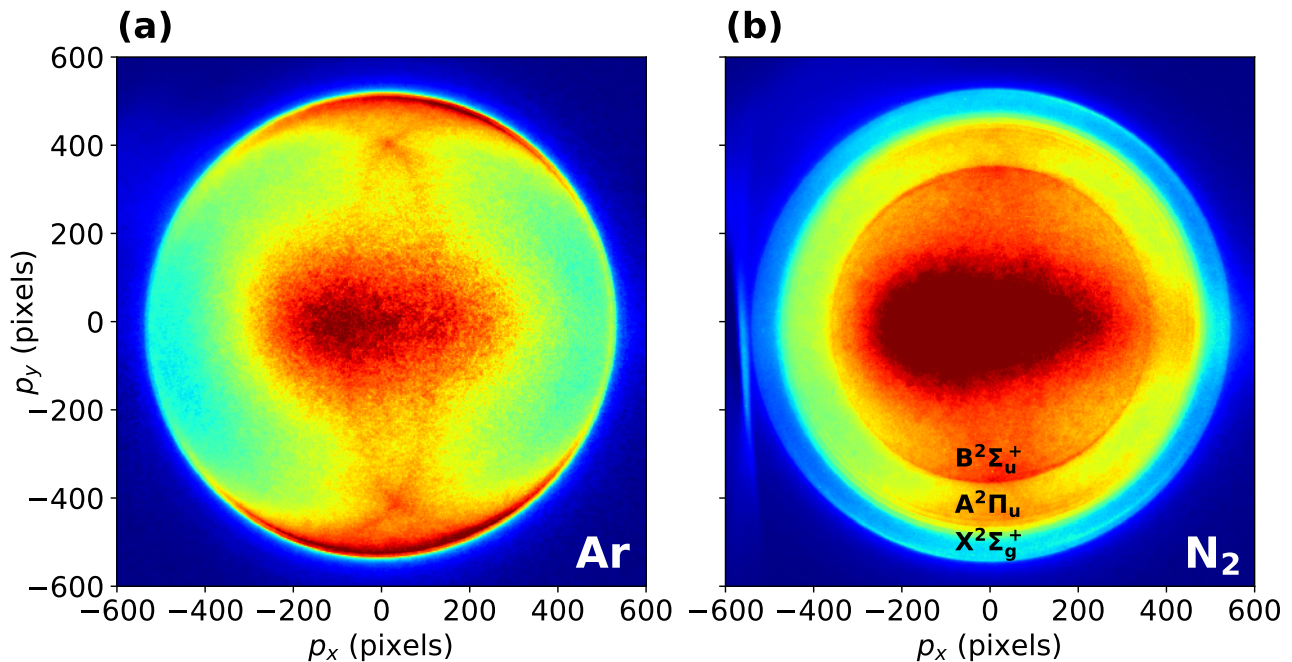


FIGURE 5.23 – Images brutes obtenues en ionisant (a) de l'argon (b) du diazote.  $V_{\text{Rep}} = -2,250$  kV et  $V_{\text{Extr}} = -1,808$  kV. Les échelles de couleurs sont arbitraires et différentes pour les deux images afin de mettre en évidence les pics de photoélectrons pertinents, mais faisant apparaître le bruit central différemment d'une image à l'autre.

Les images brutes obtenues sont présentées sur la figure 5.23. Le signal a été accumulé pendant 500 secondes. Les potentiels appliqués sont  $V_{\text{Rep}} = -2,250$  kV et  $V_{\text{Extr}} = -1,808$  kV. Ils permettent en théorie une gamme d'énergie de 22 eV ainsi qu'une résolution optimisée aux énergies proches de zéro et inférieure à environ 1,5 % sur toute la gamme. Dans le cas de l'argon les photoélectrons sont créés avec des énergies cinétiques de 5,27 eV et 5,47 eV. Pour le diazote, les énergies d'ionisation des états X, A et B sont respectivement de 15,60, 16,70 et 18,75 eV (niveau vibrationnel  $\nu = 0$ ), résultant en des photoélectrons d'énergies 5,61, 4,51 et 2,46 eV respectivement.

On constate un signal intense au centre des images, qui a été attribué à des électrons secondaires (ce signal n'est pas présent lorsque l'on image les ions). On note que puisque la lampe UV est continue, la tension de la MCP ne peut pas être pulsée. Une réduction importante de ce signal parasite est attendue pour les expériences menées sur la ligne SE1, car la MCP pourra être pulsée en tension.

### 5.5.2 Circularisation des images

Les images obtenues s'avèrent ne pas être parfaitement circulaires. Autrement dit, les pics de photoélectrons voient leur rayon varier sans raison physique avec l'angle d'émission. Cet effet est plus visible lorsque l'on représente les images de la figure 5.23 sous forme de matrice polaire  $(R, \theta)$ , comme c'est le cas sur la figure 5.24 (a) dans le cas de l'argon.

Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de cette déformation :

- la caméra n'est pas parfaitement centrée sur le détecteur et la déformation est en fait un effet de perspective;
- la présence de champs magnétiques externes, malgré les efforts consacrés à les éliminer, viennent perturber la trajectoire des électrons;
- l'axe de la lentille électrostatique n'est pas perpendiculaire à la MCP notamment car les électrodes ne sont pas parfaitement cylindriques. Étant donné qu'elles sont fabriquées par pliage de plaques (cintrage), cette hypothèse est la plus plausible.

La non-circularité des images, en tant que telle, altère peu la résolution des images obtenues. On peut notamment distinguer clairement sur les images brutes, en les agrandissant suffisamment, le dédoublement spin-orbite des pics de photoélectrons de l'argon. En revanche, si l'on effectue une inversion d'Abel de telles images, la variation de rayon avec l'angle va engendrer une distortion des coefficients  $h_l$  (voir équation 5.4). Par exemple, les pics de photoélectrons seront moins intenses et plus larges dans  $h_0(R)$  et des anisotropies « artificielles » pourraient apparaître dans  $h_2(R)$ .

Pour remédier à cela, une procédure de circularisation des images est tentée. Elles se décomposent en plusieurs étapes. D'abord, on identifie sur les images une structure avec un contraste élevé (signal variant fortement avec le rayon), pour laquelle il est facile d'appliquer un seuil : le rayon de cette structure correspond alors au rayon maximal pour lequel le signal est supérieur à une certaine valeur. Ensuite, on étudie la variation de ce rayon avec l'angle d'émission. Cette fonction  $R_{\text{exp}}(\theta)$ , déterminée numériquement, est alors ajustée par une fonction analytique :

$$R(\theta) = R_{\text{eff}} \left[ 1 + a_1 \sin(\theta - \phi_1) + a_2 \sin(\theta - \phi_2)^2 \right], \quad (5.12)$$

avec  $a_1, \phi_1, a_2, \phi_2$  les paramètres de l'ajustement et  $R_{\text{eff}}$  un rayon effectif moyen estimé manuellement dont la valeur ne sert que pour l'ajustement. Cette équation est ensuite inversée en tout point  $(R(\theta), \theta)$  de l'image :

$$R_{\text{circ}} = \frac{R(\theta)}{1 + a_1 \sin(\theta - \phi_1) + a_2 \sin(\theta - \phi_2)^2} \quad (5.13)$$

et permet de constituer une nouvelle matrice de coordonnées  $(R_{\text{circ}}, \theta)$ , alors convertie en coordonnées cartésiennes  $(X, Y)$ , système de coordonnées de l'image brute. Les différents pixels de l'image sont alors « déplacés » par interpolation pour adapter leur coordonnées aux nouvelles

valeurs  $(X, Y)$ . Une comparaison des images avant et après circularisation est présentée sur la figure 5.24 dans le cas de l'argon. La convention choisie pour l'échelle des angles est la suivante : l'origine est situé en haut de l'image selon l'axe vertical et les valeurs croissent dans le sens horaire. On constate qu'initialement le rayon varie avec l'angle d'émission avec une amplitude d'environ 20 pixels. On comprend bien ici que sans corriger cette distortion, le doublet spin-orbite de l'argon dont les pics ne sont séparés que de quelques pixels ne peut être résolu clairement après inversion d'Abel. La circularisation réduit considérablement cette distortion pour la ramener à quelques pixels, rendant ainsi envisageable la résolution des deux pics du doublet.

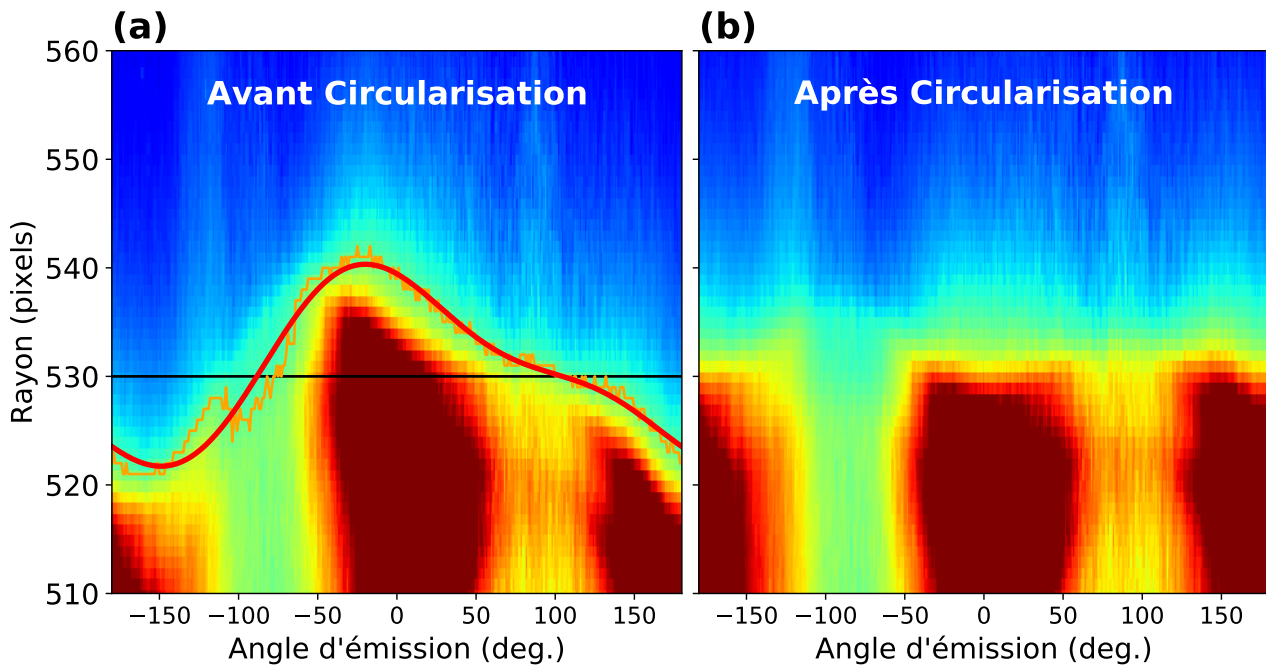


FIGURE 5.24 – Image de la figure 5.23 (a) tracée en coordonnées polaires et agrandie sur la zone de contraste élevé (a) avant circularisation, la ligne noire représentant le rayon  $R_{\text{eff}} = 530$ , la ligne orange la fonction  $R_{\text{exp}}(\theta)$  ajustée par la fonction  $R(\theta)$  tracée en rouge (b) après circularisation. L'angle d'émission est défini par rapport à l'axe vertical, il est positif sur la partie droite de l'image et négatif sur sa partie gauche.

### 5.5.3 Inversion d'Abel

L'image enregistrée dans  $N_2$  est également circularisée en utilisant les paramètres déterminés dans l'argon (aucun ajustement n'est donc effectué). Si la cause de la non circularité des images est liée à la lentille et/ou au détecteur, la distortion ne doit en principe pas changer au cours du temps et les paramètres de la fonction  $R(\theta)$  peuvent donc être estimés une fois pour toutes. Les images brutes de la figure 5.23, après leur circularisation, sont inversées par la méthode DAVIS, dont une version a été écrite en langage Python à partir de l'article de [Harrison et al. \(2018\)](#). Le résultat est présenté sur la figure 5.25.

Dans le cas de l'argon, le pic de  $h_0$  possède un épaulement et le pic de  $h_2$  commence à se dédoubler, révélant la séparation des deux canaux spin-orbite. Dans le cas du diazote, on observe les familles de pics X, A et B. Dans le cas du canal A sont résolus clairement six niveaux vibration-

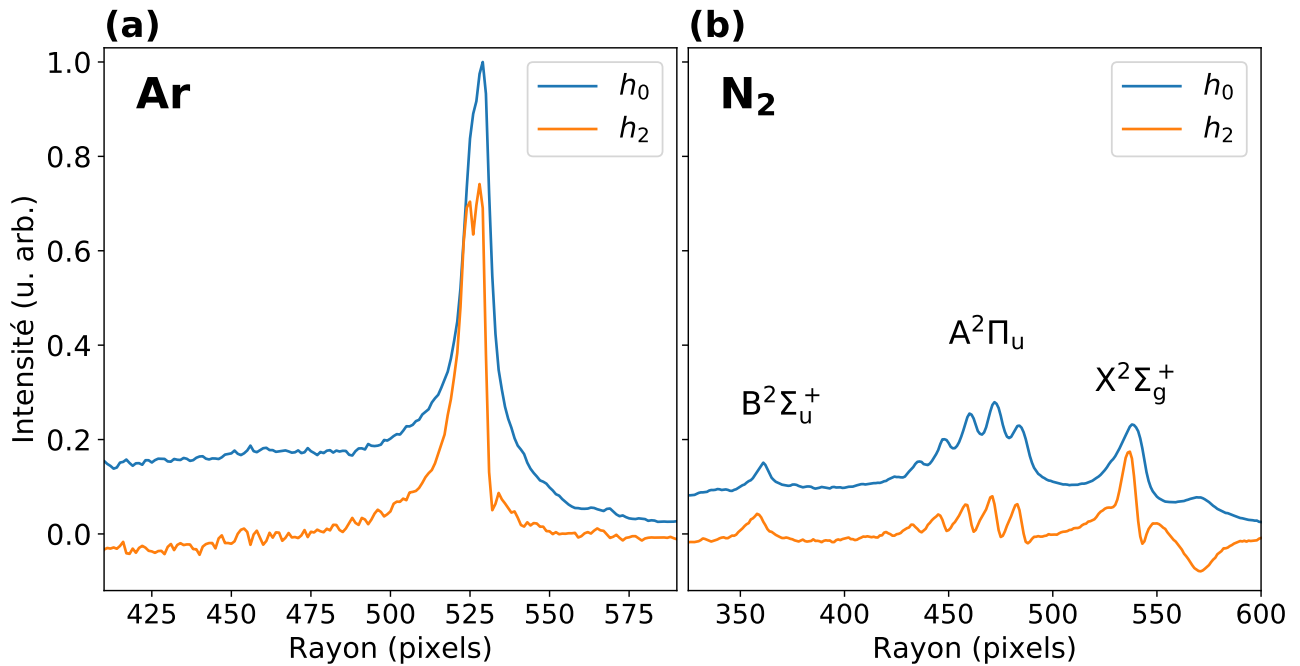


FIGURE 5.25 – Coefficients  $h_0$  (bleu) et  $h_2$  (orange) issus de l'inversion d'Abel des images circularisées dans le cas (a) de l'argon (b) du diazote. L'intensité des quatre courbes est normalisée par rapport à celle de  $h_0$  dans l'argon pour permettre une comparaison.

nels, à la fois par  $h_0$  et  $h_2$ . Le signal observé à un rayon de 575 pixels environ (canal X), qui donne un pic négatif dans  $h_2$ , est attribué au signal parasite visible sur la partie gauche de l'image figure 5.23 (b). Par ailleurs, le signal parasite important présent sur les deux images à faible rayon au centre des images se traduit sur la figure 5.25 par le fait que le signal des fonctions  $h_0$  a sa ligne de base décalée vers le haut. À grand rayon, où le signal parasite est moindre, cette ligne de base semble s'approcher de zéro pour rejoindre celle de  $h_2$ , qui est moins affectée par ce bruit isotrope.

La résolution du doublet spin-orbite permet de donner une première estimation de la résolution réelle du spectromètre. La séparation des pics étant de 177 meV et l'énergie cinétique des électrons étant de 5,27 et 5,47 eV, il en résulte une résolution (relative) :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{0,177}{5,27} = 3,36\% \quad (5.14)$$

Cette valeur est supérieure aux prédictions théoriques pour la lentille électrostatique seule, estimant la résolution à environ 1 % dans cette région. Cette dégradation peut provenir :

- de la limite de résolution spatiale du détecteur, éventuellement mal réglé;
- du fait que la région d'interaction est ici beaucoup plus grande que lors des simulations : cylindre d'au moins 1 mm de diamètre, contre 0,1 mm pour les simulations, et de longueur probablement de l'ordre du centimètre, soit 3,3 plus longue que pour les simulations. En appliquant ce facteur 3,3 à la résolution théorique de 1 %, comme discuté dans la section 5.3 (voir notamment la figure 5.12 (a)), on obtient une résolution théorique de 3,3 %, très proche de celle estimée expérimentalement;



- du processus de circularisation des images qui, ne pouvant être parfait, introduit une perte de résolution lors de l'inversion d'Abel;
- du signal parasite particulièrement important selon la direction horizontale (voir notamment la figure 5.23 (b)) et pouvant également avoir un impact sur le résultat de l'inversion d'Abel.

Pour mettre les deux derniers facteurs en évidence, le signal de photoélectrons est extrait à un angle d'émission donné et présenté sur la figure 5.26. L'angle choisi est de  $0^\circ$  car le rapport signal sur bruit y est en principe le meilleur (signal maximal et bruit minimal).

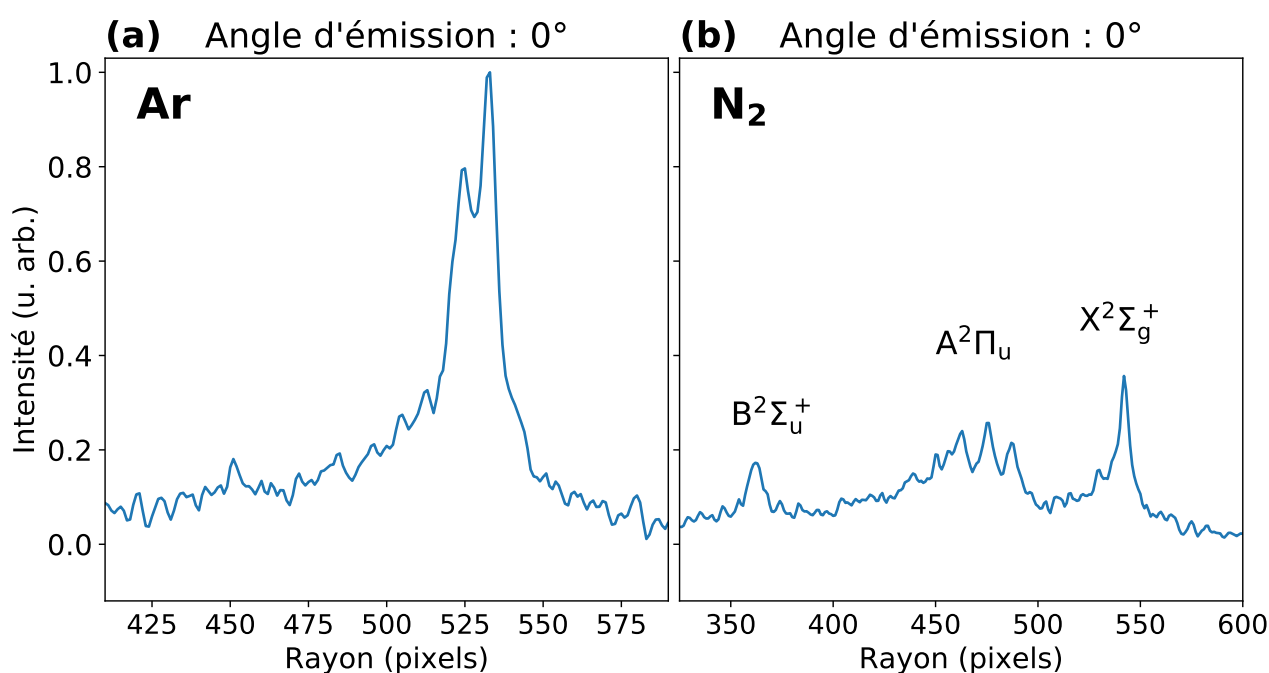


FIGURE 5.26 – Sélection d'un seul angle d'émission  $\theta = 0^\circ$  dans le cas (a) de l'argon (b) du diazote. L'intensité des deux courbes est normalisée par rapport à celle de  $h_0$  dans l'argon pour permettre une comparaison.

En pratique, les images brutes, qui sont des matrices de pixels en coordonnées cartésiennes  $(x, y)$ , sont transformées en matrices polaires  $(R, \theta)$  avec un pas angulaire de  $1^\circ$ . On sélectionne alors une tranche en angle que l'on reproduit alors pour tous les autres angles de la matrice, que l'on retransforme alors en matrice cartésienne. Cette procédure permet ensuite d'effectuer une inversion d'Abel malgré la sélection d'une portion de l'image seulement. On note d'ailleurs que seul  $h_0$  est non nul dans ce cas.

On constate d'abord que la ligne de base des spectres obtenus est plus proche de zéro, suggérant une contribution relative moindre du signal parasite. Dans le cas de l'argon, le doublet spin-orbite est mieux résolu et l'on peut estimer que la résolution effective est au moins deux fois meilleure que dans le cas précédent. Par ailleurs, les deux pics ont des intensités différentes et semblent s'approcher davantage du rapport 2 : 1 de la dégénérescence des deux canaux. Dans le cas du diazote, l'amélioration n'est pas flagrante, mais on peut éventuellement distinguer un

nouveau pic vibrationnel dans le canal X vers  $R = 530$  environ, visible uniquement sur  $h_2$  dans le cas des images complètes. On note d'ailleurs que le pic à  $R = 570$  a disparu, car il correspondait à du bruit à un angle de  $-90^\circ$ .

## 5.6 Premières mesures sur la ligne SE1

Ces premiers essais achevés, le spectromètre a été connecté sur la ligne SE1, dans la même configuration que celle décrite au chapitre 6 : les faisceaux IR et XUV divergeant en sortie de MBES sont refocalisés par un miroir torique dans la région d'interaction du VMIS. Une deuxième série d'essais, en conditions réelles cette fois, a ainsi pu être amorcée et est actuellement en cours, afin d'évaluer le niveau de signal procuré par les impulsions XUV, de tester la pulsation de la MCP et si possible d'estimer la résolution du spectromètre sur toute la gamme spectrale.

Les premières mesures ont été effectuées en générant des harmoniques d'ordre élevé dans l'argon puis en ionisant de l'argon. Tout d'abord, il a été constaté qu'en optimisant les conditions de génération dans l'argon, il était possible d'obtenir un niveau de signal du même ordre de grandeur voire supérieur à celui obtenu avec la lampe à hélium. Il a alors été possible d'éloigner le jet de gaz de l'écorceur d'environ 10 mm afin de réduire la taille de la zone d'interaction, donc augmenter la résolution en énergie.

Dans un second temps, le gain de la MCP a pu être pulsé en appliquant une porte de tension d'amplitude 300 V et de largeur 200 ns, ce qui a considérablement réduit le bruit parasite sans diminuer le signal, confirmant qu'il s'agissait bien d'électrons secondaires arrivant après les électrons directs. La figure 5.27 (a) présente une telle image enregistrée en présence des impulsions XUV et IR, faisant apparaître des pics de photoélectrons harmoniques et satellites. Les potentiels de répulsion et d'extraction sont ici de  $-4,048$  et  $-3,261$  kV respectivement et le signal a été accumulé pendant dix secondes.

L'image a ensuite été circularisée selon la procédure décrite à la section précédente, puis inversée par l'algorithme DAVIS. En pratique, ce dernier extrait les coefficients  $h_0(R)$ ,  $h_2(R)$  et  $h_4(R)$ , tracés sur la figure 5.28, qui sont alors multipliés par les polynômes de Legendre correspondants puis sommés selon l'équation 3.12 pour donner l'image reconstruite montrée sur la figure 5.27 (b).

On remarque sur la figure 5.28 que dans le cas de  $h_0$  et  $h_2$  le signal ne retombe pas à zéro, réduisant le contraste des pics. Parmi les raisons possibles, on peut mentionner une mauvaise élimination du bruit de fond (*background*) ou une étape de circularisation imparfaite. Concernant le coefficient  $h_4$ , on remarque qu'il est tantôt positif, tantôt négatif. Pour cette image, il est négatif au niveau des harmoniques et positif au niveau des pics satellites.

En raison du grand nombre de pics de photoélectrons, d'énergies cinétiques bien définies, il a été possible d'effectuer une première calibration du spectromètre, c'est-à-dire établir la relation entre rayon sur le détecteur et énergie cinétique des électrons. Pour un pic  $i$  centré en  $R_i$ , l'énergie cinétique  $E_i$  vaut

$$E_i = n_i \hbar \omega_0 - I_p^{\text{Ar}} \quad (5.15)$$

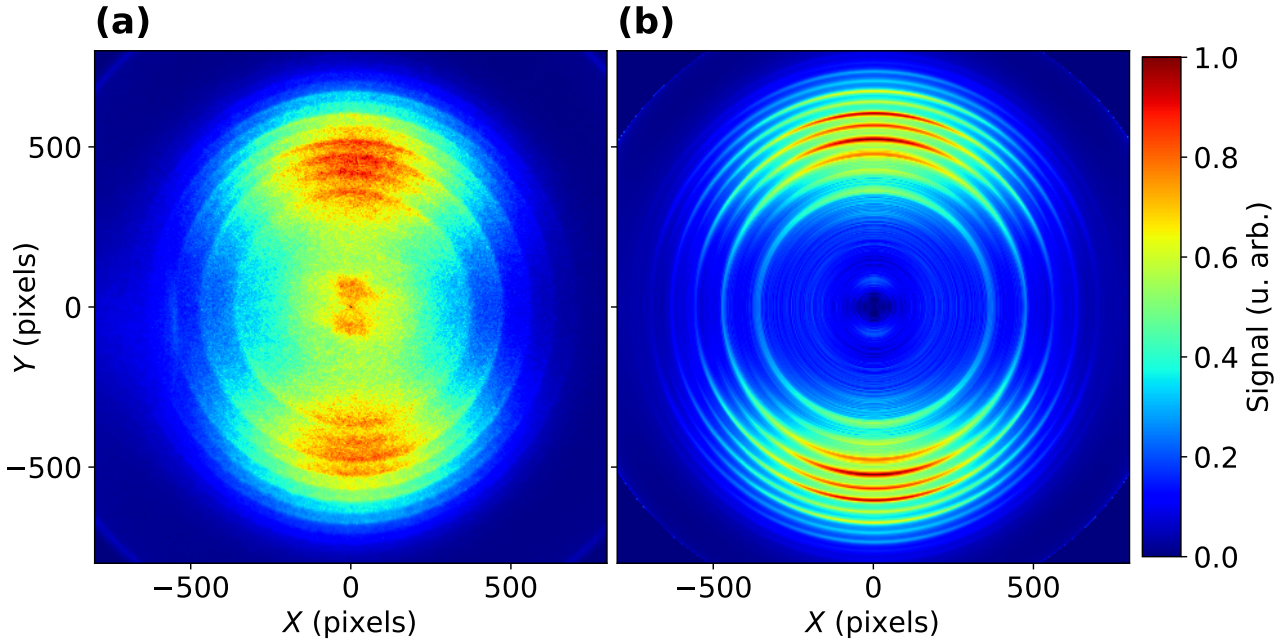


FIGURE 5.27 – (a) Image brute circularisée et (b) inversée obtenue en générant et détectant dans l'argon en présence de l'IR d'habillage.  $V_{\text{Rep}} = -4,048$  kV et  $V_{\text{Extr}} = -3,261$  kV.

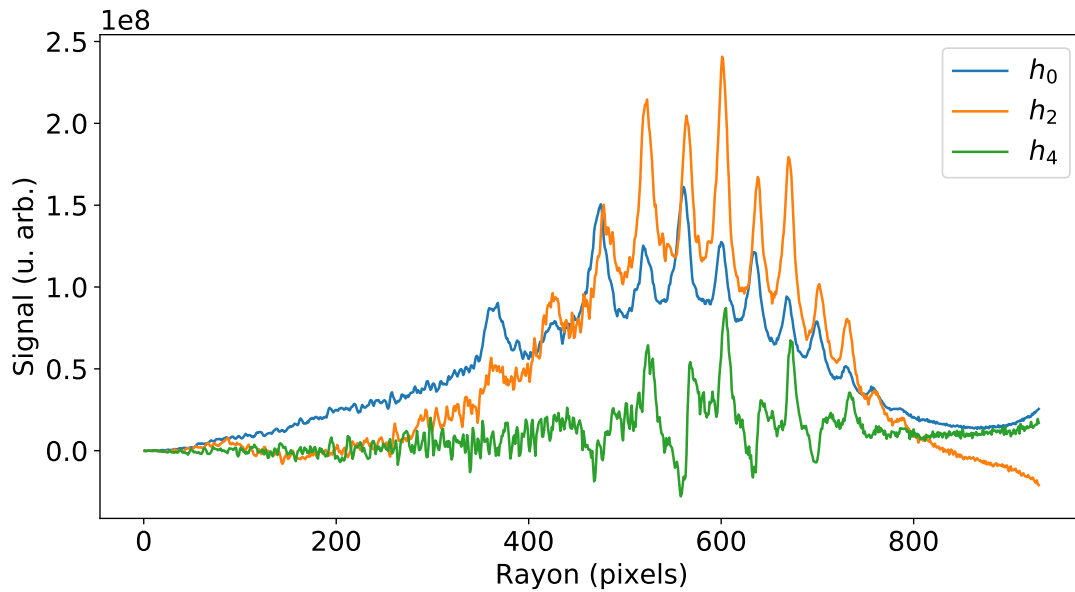


FIGURE 5.28 – Coefficients  $h_0(R)$  (bleu),  $h_2(R)$  (orange) et  $h_4(R)$  (vert) obtenus après circularisation puis inversion d'Abel de l'image présentée sur la figure 5.27 (a)

avec  $\omega_0$  la pulsation du laser fondamental,  $I_p^{\text{Ar}}$  le potentiel d'ionisation de l'argon et  $n_i$  l'ordre harmonique associé au pic. On effectue d'abord une hypothèse sur la valeur de l'ordre harmonique  $n_i$  du premier pic détecté, puis on ajuste la courbe  $E_i = f(R_i)$  par une fonction analytique  $e(R)$  :

$$e(R) = aR^3 + bR^2 + c. \quad (5.16)$$

La figure 5.29 montre le résultat d'un tel ajustement. La valeur des paramètres extraits est alors :  $a = 6,6 \pm 1,2 \times 10^{-9}$ ,  $b = 2,9 \pm 1,1 \times 10^{-5}$  et  $c = 0,12 \pm 0,11$ .

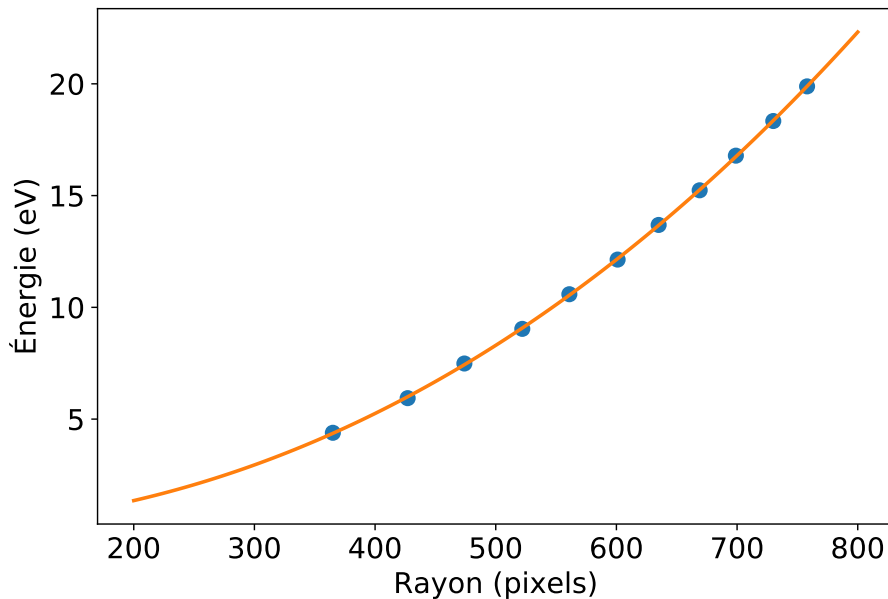


FIGURE 5.29 – Énergie cinétique des pics de photoélectrons en fonction de leur rayon sur le détecteur (points bleus), ajustée par la fonction  $e$  définie à l'équation 5.16.

Commentons la forme de cette fonction. De manière théorique, le spectromètre image les vecteurs vitesse des électrons, donc la fonction  $e$  devrait être uniquement proportionnelle à  $R^2$  (voir équation 5.1). En pratique, il est cependant constaté que l'ajustement est meilleur en ajoutant des puissances de  $R$  plus élevées, d'ordre 3 ou 4, en proportions dépendant de la lentille électrostatique. Lors de la conception de la lentille, les simulations ont mis en évidence une composante en  $R^4$ . Ici, c'est l'ajout d'une composante en  $R^3$  qui a permis d'obtenir le meilleur ajustement. Quant au paramètre  $c$ , il correspond à un décalage en énergie de tout le spectre et est important pour deux raisons :

- sa valeur, attendue proche de zéro, permet d'indiquer si l'hypothèse faite sur l'ordre  $n_i$  du premier pic détecté est correcte : si l'on se trompe de  $n$  ordres harmoniques, la valeur du coefficient se décale de  $n\hbar\omega_0$  ;
- il permet de prendre en compte un éventuel décalage pondéromoteur, très certainement présent dans le cas de cette image prise en présence d'IR. Si l'erreur sur ce paramètre était plus faible, sa valeur aurait d'ailleurs permis d'estimer l'intensité IR.

## 5.7 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre ont été détaillées les différentes étapes du développement, de la construction puis des premiers essais d'un VMIS destiné à des expériences de photoionisation attoseconde sur la ligne SE1 d'ATTOLab. La conception d'une lentille électrostatique originale a d'abord été effectuée au moyen de simulations numériques avec le logiciel SIMION. Les caractéristiques géométriques de cette lentille ont été optimisées pour proposer une gamme d'énergie et une

résolution adaptées au mieux aux expériences de spectroscopie attoseconde, tout en conférant une facilité d'utilisation et une maniabilité optimales. Ensuite, sa construction a été présentée, en détaillant le choix et la fonction des différents éléments mécaniques, électroniques ou autres constituant le spectromètre. Enfin, les premiers essais ont été effectués, d'abord au moyen d'une lampe à décharge continue, puis directement sur la ligne de lumière. Ces derniers essais sont actuellement en cours.

À l'avenir, il serait souhaitable de pouvoir estimer la résolution du spectromètre sur toute sa gamme d'énergie, ou du moins sur une gamme la plus large possible, afin de comparer les résultats avec les prédictions théoriques effectuées. Par ailleurs, il serait idéal de mesurer des pics électroniques dont la largeur est uniquement limitée par le spectromètre et non par la largeur spectrale des harmoniques. Pour répondre à ces critères, la mesure du spectre Auger  $N_{4,5}OO$  du xénon (voir page 53) pourrait s'avérer intéressante. À plus haute énergie, il pourrait être envisagé de photoioniser le krypton avec des harmoniques pour évaluer s'il est possible de séparer les deux composantes spin-orbite  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$ . Leur séparation est de 0,67 eV, ce qui à une énergie cinétique de 40 eV correspond à une résolution  $\Delta E/E = 0,67/40 = 1,7\%$ , dont la valeur est du même ordre que ce que prévoient les simulations.

Les premiers essais sur la ligne SE1 ont permis de mettre en évidence la nécessité d'accumuler le signal d'électrons pendant un temps beaucoup plus long que dans le MBES. Par exemple, pour réaliser les expériences décrites au chapitre 4 avec ce spectromètre, on peut estimer que la durée d'acquisition de chaque spectre doit être de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes. Ceci rend absolument nécessaire le recours à une stabilisation active de l'interféromètre RABBIT, en cours d'implémentation sur la ligne de lumière.

# Dynamique de photoionisation attoseconde résolue spectralement et angulairement dans l'hélium

## 6.1 Introduction

Si la technique RABBIT, présentée au chapitre 3, est généralement utilisée pour étudier des dynamiques électroniques au-dessus du seuil, il est également possible d'étendre son domaine d'utilisation aux états liés proches du seuil. Dans ce cas, une des harmoniques de l'impulsion XUV, d'énergie de photon inférieure au potentiel d'ionisation de l'atome excite un état résonant. L'ajout du champ d'habillage permet de franchir le seuil d'ionisation et fait apparaître un pic satellite résonant dans le spectrogramme RABBIT. Ce schéma expérimental est assez proche du REMPI (voir chapitre 2), à la différence qu'ici il est possible d'extraire la phase spectrale au niveau de la résonance.

Des expériences de ce type ont été menées par [Villeneuve et al. \(2017\)](#), appuyées par des prédictions théoriques également présentes dans [Hockett \(2017\)](#). Dans leur cas, l'harmonique H13 générée à une longueur de 800 nm, d'énergie de photon 20,15 eV, est résonante avec la transition  $2p \rightarrow 2p^{-1}3d$  du néon. L'ajout du faisceau d'habillage crée alors des photo-électrons de moments  $p$  et  $f$  dont les interférences sont suivies dans la distribution angulaire en fonction du retard IR-XUV.

Une seconde étude a été menée par [Swoboda et al. \(2010\)](#) et s'est focalisée sur la transition résonante  $1s^2 \rightarrow 1s3p$  dans l'hélium située 23,09 eV au-dessus de l'état fondamental. Cette fois c'est l'harmonique H15 qui est résonante, d'énergie de photon 23,1 eV à la longueur d'onde de génération de 805 nm. L'ajout de l'infrarouge d'habillage crée alors un pic satellite SB16 dont les photoélectrons ont une énergie cinétique égale à 65 meV environ. Ces photoélectrons sont détectés avec un MBES qui les intègre en angle d'émission. La phase spectrale est extraite par la technique RABBIT classique, donc en intégrant spectralement le pic satellite. La longueur d'onde de génération est accordée entre 802,5 nm et 809,3 nm, ce qui permet de faire varier l'énergie de l'harmonique H15 entre 22,98 eV à 23,18 eV pour reconstruire l'excursion de phase au niveau de la résonance par des mesures RABBIT successives (voir chapitre 3). Malheureusement, seule la moitié « haute » de la résonance a pu être scannée car l'énergie de photon IR ne suffit plus

pour ioniser l'atome lorsque la longueur d'onde IR est supérieure à 809,3 nm. Cet aspect est d'ailleurs mis en avant par [Loriot et al. \(2017\)](#) qui montrent l'intérêt d'utiliser un champ d'habillage à 400 nm, obtenu par doublage de la fréquence fondamentale.

Dans le cas non résonant, [Heuser et al. \(2016\)](#) ont mesuré les délais d'ionisation au niveau des pics satellites SB18 à SB24 (pour une longueur d'onde de génération de 765 nm environ) et étudié leur évolution pour des angles d'émission allant de 0 à 65°. Les photoélectrons sont détectés dans un COLTRIMS. Leur mesures montrent une variation du délai avec l'angle d'émission. Appuyées par des calculs théoriques, elles semblent indiquer le début d'une variation brusque du délai vers 70° et d'amplitude proche de 667 as, correspondant à un saut de phase de  $\pi$ .

Dans ce chapitre, nous allons étudier de la façon la plus complète possible les ionisations résonante et non résonante de l'hélium. Par rapport aux études précédentes, il y aura deux différences majeures :

- la distribution angulaire des photoélectrons est mesurée sur une large gamme spectrale incluant le pic satellite résonant et plusieurs pics non résonants. Le spectromètre utilisé est un VMIS;
- la phase spectrale au niveau de la résonance est extraite par technique Rainbow-RABBIT (voir chapitre 3). Cette technique associée à la haute résolution du VMIS aux basses énergies de photoélectrons permet *a priori* d'extraire la phase du pic satellite résonant avec une excellente résolution.

Les expériences décrites ici sont le fruit d'une collaboration avec l'équipe de Lionel Poisson et certains résultats sont également présentés dans la thèse de Guillaume Gallician.

## 6.2 Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est identique à celui présenté au chapitre 1 jusqu'au niveau du MBES. Le faisceau divergent en sortie du MBES est refocalisé avec un miroir torique traité en or identique au premier (distance focale  $f = 0,5$  m et angle d'incidence de 78,5°) dans la zone d'interaction d'un VMIS. Ce spectromètre est différent de celui qui a été construit et décrit au chapitre précédent. Une description détaillée de ce dernier est donnée dans la thèse d'Anja [Röder \(2017\)](#) et ses caractéristiques importantes sont rappelées ici.

L'axe de la lentille électrostatique est vertical. Or, pour pouvoir effectuer une inversion d'Abel des images enregistrées, il est nécessaire que la direction de polarisation des impulsions IR et XUV soit contenue dans le plan du détecteur, ici horizontal. En conséquence, la polarisation des faisceaux de génération et d'habillage, au départ verticale, est tournée de 90° au moyen de deux lames demi-onde placées dans chacun des bras de l'interféromètre, à un endroit où les faisceaux IR de génération et d'habillage sont collimatés (voir figure 6.1).

La gamme d'énergie du VMIS étant limitée à 12 eV maximum, les harmoniques utilisées lors de ces expériences ont été générées dans l'argon ou le xénon. Leur grande efficacité de génération permet d'obtenir un signal harmonique le plus intense possible et leur basse coupure dans le spectre harmonique n'est pas une limitation ici.

La détection est effectuée simultanément dans le MBES et dans le VMIS. Ceci présente plusieurs intérêts :



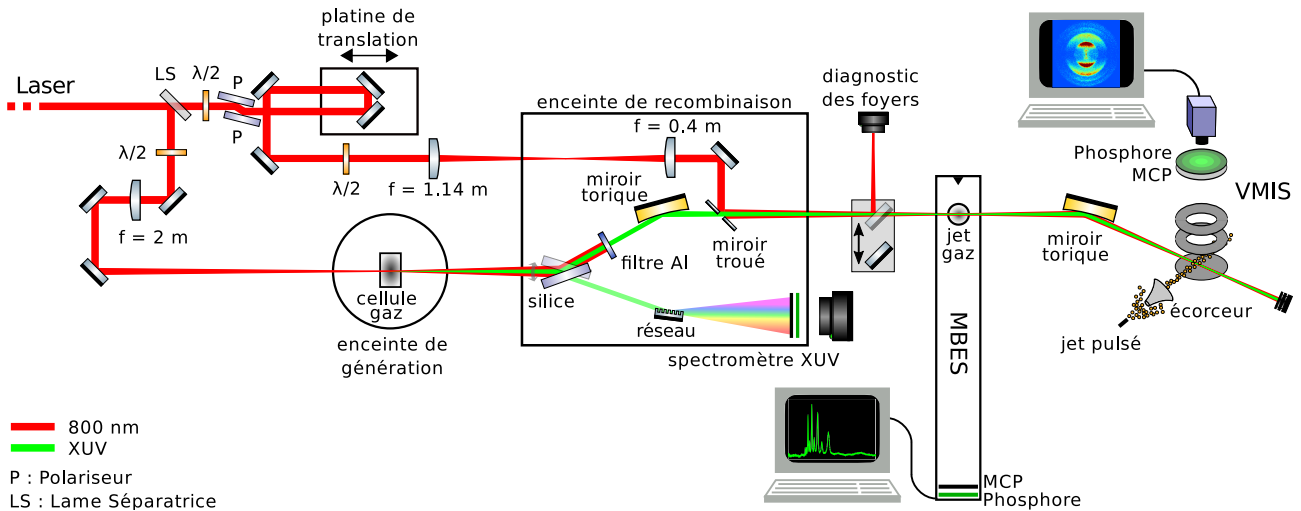


FIGURE 6.1 – Schéma du dispositif expérimental.

- les spectres détectés dans le MBES étant intégrés angulairement, le niveau de signal y est plus important, ce qui réduit le temps d'acquisition et permet d'optimiser en temps réel l'intensité des pics satellites ;
- la gamme d'énergie du MBES n'est pas limitée, contrairement au VMIS, ce qui permet de détecter les photoélectrons issus de toutes les harmoniques et ainsi extraire une valeur d'*atto-chirp* plus précise pour caractériser la source harmonique.

Le gaz est introduit dans le VMIS au moyen d'un jet pulsé au taux de répétition du laser (1 kHz) dont l'ouverture est une buse plate de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre, suivi d'un écorceur de diamètre 1 mm. Le jet est placé dans une enceinte « source » séparée de l'enceinte contenant la lentille électrostatique et le détecteur. La communication ne se fait qu'à travers l'écorceur, ce qui permet une différence de pression résiduelle plus importante que pour le VMIS du chapitre 5. Ainsi, lorsque la pression résiduelle dans l'enceinte source est de l'ordre de  $10^{-4}$  mbar, la pression au niveau du détecteur est de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar. En amont du jet, la pression d'hélium est réglée entre 1 et 4 bars. La distance entre le jet et l'axe des faisceaux IR/XUV est d'environ 175 mm. En conséquence, la densité de gaz au niveau de la région d'interaction est beaucoup plus faible que dans le cas du MBES, où cette distance est de l'ordre du millimètre.

Le détecteur est une MCP en configuration chevron accolée à un écran de phosphore. Une porte de tension de largeur 100 ns environ et d'amplitude 600 V est appliquée à la MCP afin d'éviter la détection d'électrons secondaires (ce point est mentionné au chapitre 5).

Le rapport  $V_{\text{Extr}}/V_{\text{Rep}}$  est fixé à environ 0,69 et plusieurs valeurs de  $V_{\text{Rep}}$  sont choisies selon les situations. Lorsque l'on souhaite détecter un maximum de pics de photoélectrons, la tension est réglée à la valeur maximale que peut atteindre l'alimentation haute tension :  $-4,8$  kV. Lorsque l'on souhaite résoudre au mieux le pic satellite résonant SB16, cette tension est abaissée à  $-2,0$  kV ou  $-1,5$  kV.

Un diagramme d'énergie simplifié de l'hélium est présenté sur la figure 6.2 (a). L'harmonique H15 est résonante avec la transition  $1s^2 \rightarrow 1s3p$  située à 23,09 eV. L'ajout du champ d'habillage permet de franchir le seuil d'ionisation et donne lieu à la formation du pic satellite SB16

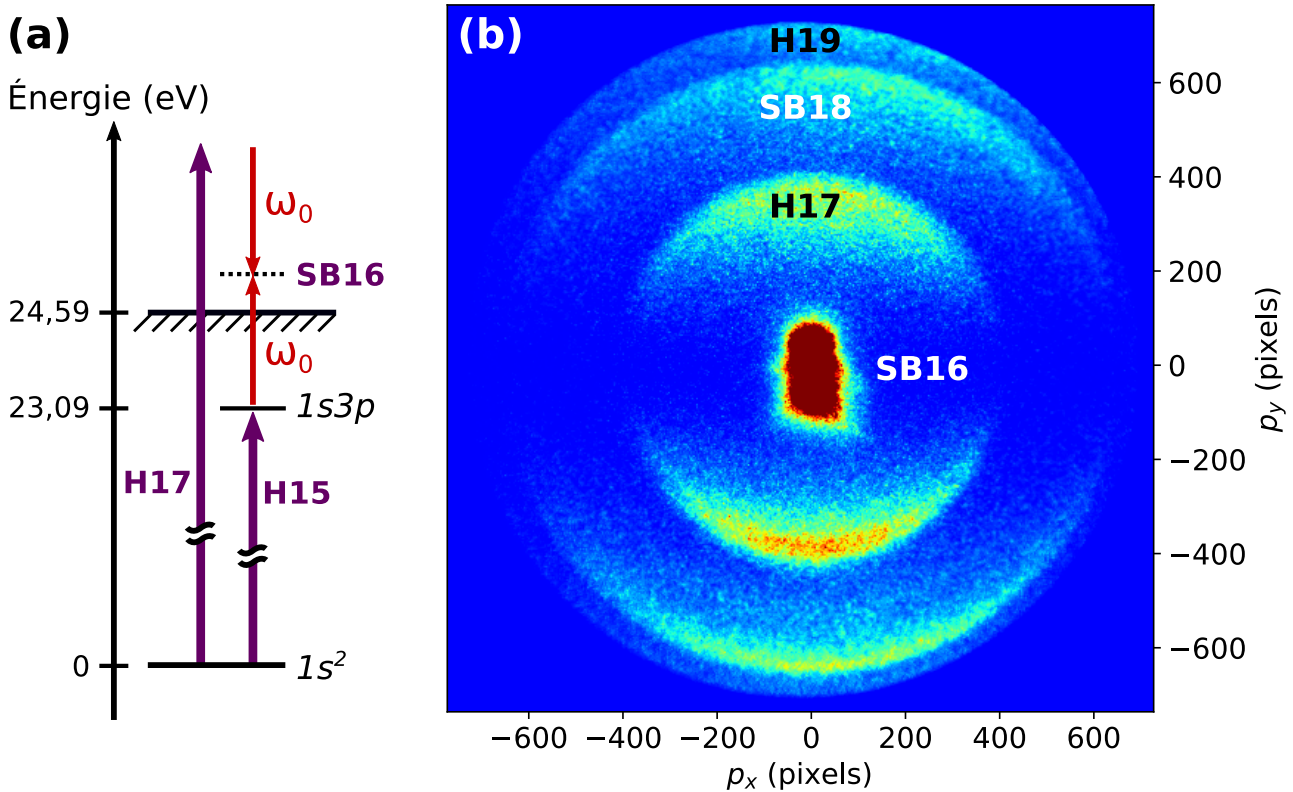


FIGURE 6.2 – (a) Diagramme d'énergie de l'hélium et chemins d'ionisation conduisant au pic satellite résonant SB16 (b) Image brute mesurée avec le VMIS pour des potentiels  $V_{\text{Rep}} = -2,0$  kV et  $V_{\text{Extr}} = -1,382$  kV. Les harmoniques sont générées dans l'argon. Le pic H19 est partiellement tronqué par les bords de la MCP. L'échelle de couleur a été choisie pour faire clairement apparaître les pics H17, SB18 et H19, provoquant une saturation au centre de l'image (voir figure 6.8).

résonant. Une image brute mesurée dans le VMIS est représentée sur la figure 6.2 (b). L'intensité du pic SB16 est amplifiée par la résonance, outre le fait qu'à faible rayon le niveau de signal est naturellement plus grand car réparti sur moins de pixels.

### 6.3 Cas non résonant

Dans un premier temps, l'attention est portée sur les délais de photoionisation résolus angulairement au niveau des pics satellites non résonants, notamment pour pouvoir les comparer avec les mesures effectuées par Heuser et al. (2016). Le potentiel  $V_{\text{Rep}}$  est fixé à  $-4,8$  kV, ce qui permet de détecter les pics SB16 à SB24.

#### 6.3.1 Résultats

Les délais de photoionisation résolus angulairement ont été extraits par deux méthodes différentes. La première, appelée « méthode analytique », consiste à appliquer la procédure décrite au chapitre 3 : le signal total  $S(E, \theta, \tau)$  est décomposé sur une base de polynômes de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  avec  $l = 0, 2, 4$  et permet d'extraire les matrices  $h_l(E, \tau)$  (voir équation 3.13). En pra-

tique, pour chaque retard IR-XUV  $\tau$  une inversion d'Abel (algorithme pBaseX) des images brutes est effectuée et donne des coefficients  $h_{l,\tau}(E)$ . La concaténation de ces coefficients pour chaque valeur de  $\tau$  donne alors  $h_l(E, \tau)$ .

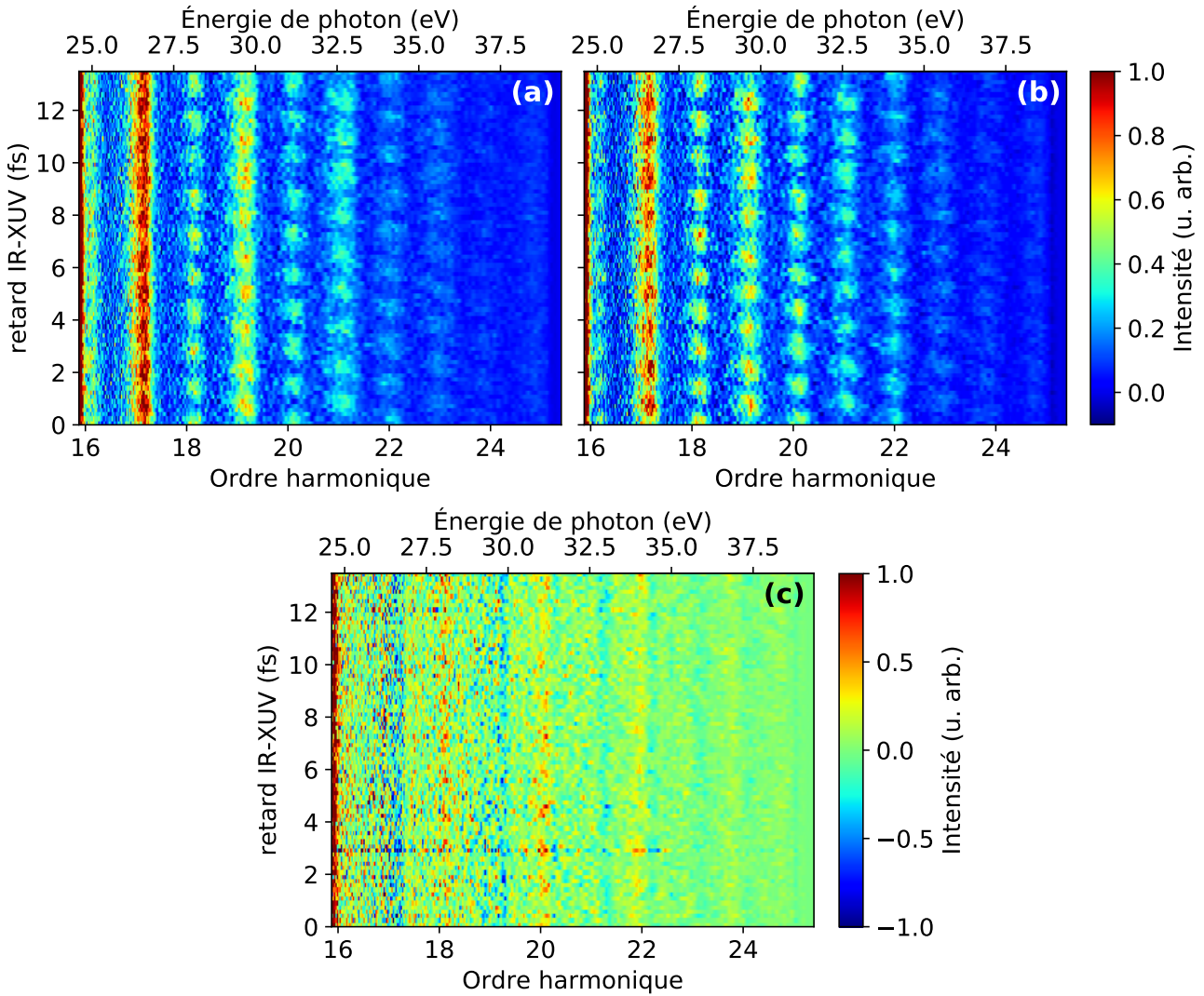


FIGURE 6.3 – Matrices normalisées en amplitude (a)  $h_0(E, \tau)$  (b)  $h_2(E, \tau)$  et (c)  $h_4(E, \tau)$ . Les harmoniques sont générées dans l'argon,  $V_{\text{Rep}} = -4,8$  kV et  $V_{\text{Ext}} = -3,304$  kV.

Ces matrices sont tracées sur la figure 6.3. On remarque que le signal de  $h_4$  est très faible, négatif au niveau des pics harmoniques et positif au niveau des pics satellites. Une analyse RABBIT de ces matrices est effectuée afin d'extraire trois paramètres  $a_l(E)$ ,  $b_l(E)$  et  $\phi_l(E)$  (voir équation 3.14) pour chaque valeur de  $l$ . Au total, neuf paramètres sont extraits. L'analyse RABBIT standard des pics satellites consistant à intégrer ces derniers sur toute leur largeur spectrale, ces trois paramètres ne sont en fait pas des fonctions continues de l'énergie. Il est alors préférable de les noter  $a_{l,\bar{E}}$ ,  $b_{l,\bar{E}}$  et  $\phi_{l,\bar{E}}$ , avec  $\bar{E}$  l'énergie centrale du pic satellite considéré.

L'équation 3.20 est ensuite appliquée pour extraire les grandeurs  $A_{\bar{E}}(\theta)$ ,  $B_{\bar{E}}(\theta)$  et  $C_{\bar{E}}(\theta)$  résolues en angle d'émission pour chaque pic satellite. Pour calculer les délais de photoionisation, seule la phase

$$C_{\bar{E}}(\theta) = \arctan \left( \frac{\sum_{l=0,2,4} b_{l,\bar{E}} \sin(\phi_{l,\bar{E}}) P_l(\cos \theta)}{\sum_{l=0,2,4} b_{l,\bar{E}} \cos(\phi_{l,\bar{E}}) P_l(\cos \theta)} \right) \quad (6.1)$$

est nécessaire et ne requiert que six des neuf paramètres extraits (elle ne dépend pas des coefficients  $a_{l,\bar{E}}$ ). Les délais de photoionisation s'expriment alors comme :

$$\tau_{\bar{E}}(\theta) = \frac{C_{\bar{E}}(\theta)}{2\omega_0}. \quad (6.2)$$

La fonction  $\tau_{\bar{E}}(\theta)$  est tracée sur la figure 6.4 (ligne bleue continue) pour des valeurs de  $\bar{E}$  correspondant aux énergies de photon associées aux pics SB16, SB18, SB20, SB22 et SB24 soit respectivement 24,8 eV, 27,9 eV, 31 eV, 34,1 eV et 37,2 eV.

La deuxième méthode, appelée ici « méthode numérique », consiste à d'abord recombinaison les trois matrices  $h_l(E, \tau)$  pour donner le signal total

$$S(E, \theta, \tau) = h_0(E, \tau) + h_2(E, \tau)P_2(\cos \theta) + h_4(E, \tau)P_4(\cos \theta) \quad (6.3)$$

qui est alors intégré sur des intervalles angulaires de  $5^\circ$  (comme effectué par Heuser et al., 2016) pour récupérer des matrices  $S_{\theta, \theta+5}(E, \tau)$  alors analysées comme des spectrogrammes RABBIT « classiques ». Les résultats sont tracés en orange sur la figure 6.4, à laquelle sont ajoutées en vert les mesures effectuées par Heuser et al. (2016) et en noir la prédiction de Busto et al. (2019). Notons qu'en raison des symétries haut/bas et gauche/droite des spectres de photoélectrons, les délais de photoionisation ne sont tracés que pour des angles d'émission allant de  $0$  à  $90^\circ$ .

Concernant l'intégration angulaire, effectuons deux remarques. Premièrement, elle n'est pas effectuée sur l'angle polaire  $\theta$  mais sur un angle solide  $\Omega$  tel que  $d\Omega = \sin(\theta)d\theta d\phi$  avec  $\phi$  l'angle azimutal. En pratique, l'invariance selon  $\phi$  causée par la symétrie cylindrique fait apparaître un facteur  $2\pi$  et rend l'intégrale similaire à une intégrale sur  $\theta$ , excepté la présence additionnelle du coefficient  $\sin(\theta)$ . Deuxièmement, l'intégration est ici purement analytique car le signal total est déjà décomposé sur une base de polynômes de Legendre. Autrement dit, intégrer angulairement le signal total revient à intégrer ces polynômes qui sont des fonctions analytiques. En conséquence si cette intégration permet de comparer au mieux les résultats avec ceux de Heuser et al. (2016) elle ne moyenne pas le signal expérimental, contrairement à une intégration en énergie.

Pour les deux méthodes, le signal est intégré en énergie sur une largeur de 50–100 meV et la valeur des délais à un angle de  $0^\circ$  est prise comme référence.

D'abord, on remarque sur la figure 6.4 que les méthodes analytique (lignes bleues) et numérique (points oranges) donnent des résultats très proches, même au niveau du saut rapide de délai. Ensuite, on observe que le délai évolue de manière similaire pour tous les pics satellites : il varie assez peu de  $0$  à  $60^\circ$  environ, avant d'effectuer un saut brusque, large de quelques degrés tout au plus. La position et l'amplitude de ce saut sont regroupées dans le tableau 6.1.

L'amplitude du saut est supérieure à 600 as pour les pics SB18, SB20 et SB22 et s'approche donc de 667 as qui correspond à un saut de phase de  $\pm\pi$ . Cette amplitude est plus faible pour les pics SB16 et SB24, valant respectivement 381 et 440 as. Pour les pics SB18 à SB20, le saut est

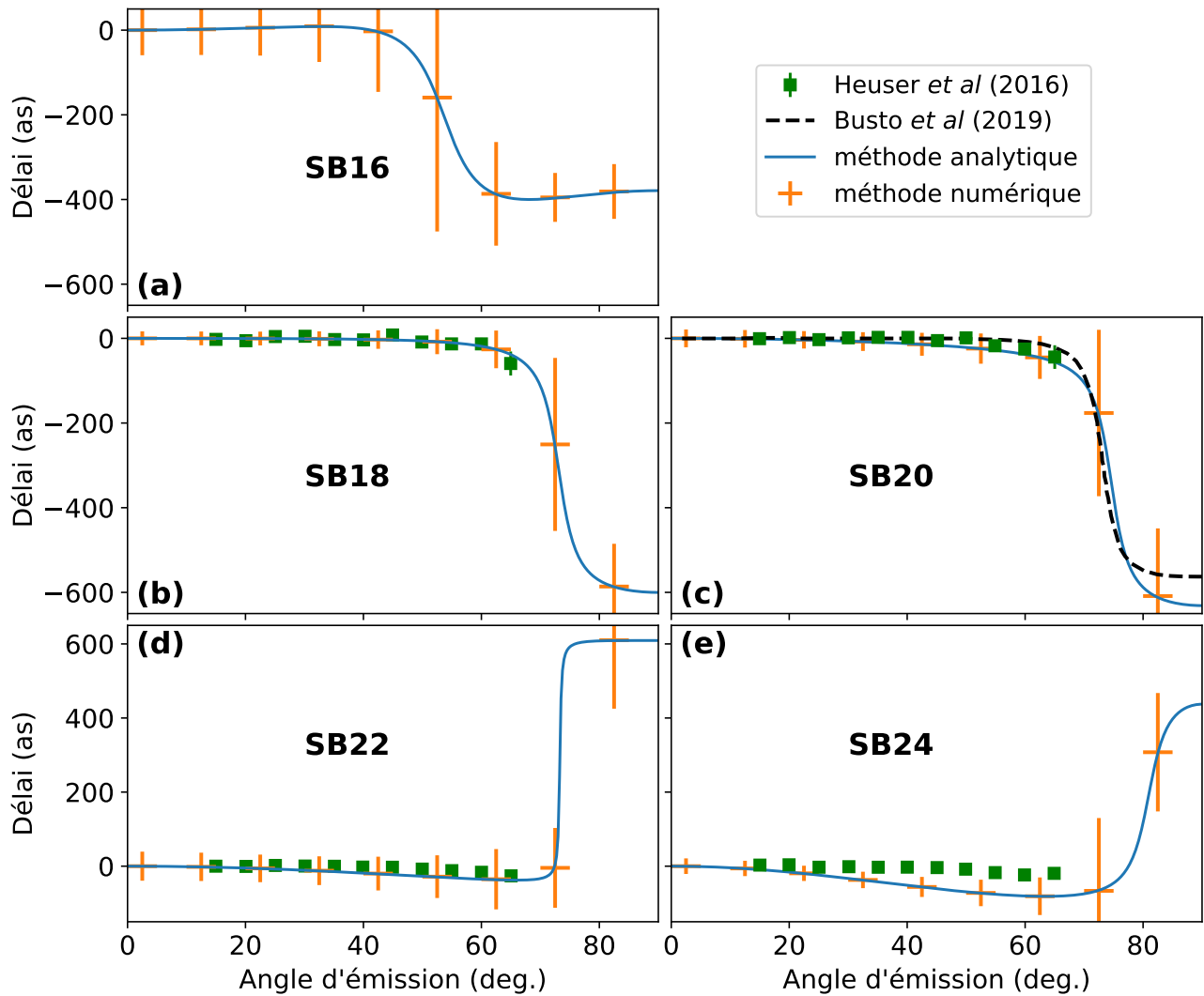


FIGURE 6.4 – Délais de photoionisation résolus angulairement mesurés au niveau des pics satellites (a) SB16 ( $E = 24,8$  eV), (b) SB18 ( $E = 27,9$  eV), (c) SB20 ( $E = 31$  eV), (d) SB22 ( $E = 34,1$  eV) et (e) SB24 ( $E = 37,2$  eV) comparés aux mesures expérimentales effectuées par Heuser et al. (2016) pour les pics SB18 à SB24 ainsi qu'à la courbe théorique de Busto et al. (2019) pour le pic SB20.

Pic satellite	Amplitude du saut (as)	Position du saut (°)
SB16	$-381 \pm 124$	53
SB18	$-600 \pm 118$	73
SB20	$-631 \pm 181$	74
SB22	$+610 \pm 224$	73
SB24	$+440 \pm 440$	81

TABEAU 6.1 – Amplitude et position des sauts observés sur la figure 6.4.

négatif alors que pour les pics SB22 et SB24 il est positif. Par ailleurs, l'angle auquel il se produit semble augmenter avec l'ordre du pic satellite, valant  $53^\circ$  pour le pic SB16,  $73\text{--}74^\circ$  pour les pics SB18 à SB22 et  $81^\circ$  pour le pic SB24.

Les barres d'erreur verticales montrées pour la méthode numérique sont estimées à partir du rapport signal sur bruit du pic d'oscillation à  $2\omega_0$  dans le domaine spectral. Elles sont globalement plus grandes au niveau du saut de délai. Il est possible d'identifier deux raisons à cela :

- l'interférence destructive entre les différentes contributions angulaires ( $P_0$ ,  $P_2$  et  $P_4$ ) baisse fortement le signal total au niveau du saut, donc l'amplitude à  $2\omega_0$  diminue également, augmentant ainsi l'erreur estimée;
- pour les pics SB18 à SB22, le saut de délai correspond à un saut de phase de  $+\pi$  ou  $-\pi$ . Ces deux valeurs sont équivalentes, mais le saut n'étant pas instantané, la phase semble pouvoir emprunter deux « chemins » possibles, l'un allant vers  $+\pi$  et l'autre vers  $-\pi$ . Ces chemins étant très différents, ceci pourrait expliquer la grande incertitude à ce niveau, que l'on peut voir comme l'incertitude entre ces deux chemins de phase.

Les barres d'erreur horizontales sont larges de  $5^\circ$  et correspondent à la plage angulaire sur laquelle l'intégration a été effectuée.

Ces mesures ont été comparées aux valeurs expérimentales de [Heuser et al. \(2016\)](#) pour les pics SB18 à SB24 (carrés verts sur la figure 6.4). Pour les pics SB18 à SB22, on observe un très bon accord et l'on remarque que comme leurs mesures s'arrêtent à un angle de  $65^\circ$ , elle ne résolvent pas les sauts brusques du délai qui sont situés à des angles plus élevés. Pour le pic SB24 une déviation est observée, dont l'origine pourrait être le faible signal de photoélectrons détectés, comme on peut le voir sur la figure 6.3.

Par ailleurs, il a été possible de séparer les parties résonante et non résonante du pic SB16 grâce à la technique Rainbow-RABBIT, permettant ainsi d'extraire les délais d'ionisation non résonants comme pour les autres pics satellites.

Enfin, il est intéressant de noter que [Joseph et al. \(2020\)](#) mesurent une évolution similaire pour les pics SB16 de l'argon et SB20 du néon (figure 2-SM du *Supplementary Material*).

## 6.3.2 Discussion

### 6.3.2.1 Comparaison des méthodes analytique et numérique

Discutons d'abord le fait que les deux méthodes d'analyse donnent des délais très proches, malgré l'intégration angulaire dans l'une et non dans l'autre. Pour des angles faibles, inférieurs à  $50^\circ$ , le délai est pratiquement constant. Il semble donc raisonnable que la méthode numérique, malgré l'intégration angulaire, donne le même résultat que la méthode analytique. En revanche, à des angles plus élevés et notamment au niveau des sauts brusques de délai, l'accord entre les deux techniques semble étonnamment bon. Pour expliquer ceci, reprenons les expressions de la phase  $C_{\bar{E}}(\theta)$ . Dans le cas de la méthode analytique, celle-ci est donnée par l'équation 6.1. Dans le cas de la méthode numérique, la relation devient :

$$C_{\bar{E}}^{\text{num}}(\theta) = \arctan \left( \frac{\sum_{l=0,2,4} b_{l,\bar{E}} \sin(\phi_{l,\bar{E}}) I_l \cos(\theta)}{\sum_{l=0,2,4} b_{l,\bar{E}} \cos(\phi_{l,\bar{E}}) I_l \cos(\theta)} \right) \quad (6.4)$$

avec

$$I_l(\theta) = 2\pi \int_{\theta-\delta\theta}^{\theta+\delta\theta} d\theta P_l(\cos \theta) \sin \theta. \quad (6.5)$$



Le facteur  $2\pi$  vient de l'intégration sur l'angle azimutal  $\phi$  et ici  $\delta\theta = 2,5^\circ$ . Si on suppose à présent que l'on a la relation

$$I_l(\theta) \approx k \times P_l(\cos \theta) \quad l = 0, 2, 4 \quad (6.6)$$

avec la constante  $k$  indépendante de  $l$ , alors d'après les équations 6.1 et 6.4,

$$C_{\bar{E}}^{\text{num}}(\theta) \approx C_{\bar{E}}(\theta). \quad (6.7)$$

En effet, la constante  $k$  peut être factorisée au numérateur et au dénominateur pour finalement se simplifier et disparaître. Ainsi, les phases extraites par les méthodes analytique et numérique sont identiques. Physiquement, cela revient à dire que multiplier le signal total  $S(E, \theta, \tau)$  par une constante ne change pas la valeur de la phase  $C_{\bar{E}}(\theta)$ , car cette dernière dépend des poids relatifs  $b_{l,\bar{E}}$  plutôt que de leur valeur absolue. On note de plus que la constante  $k$  peut dépendre de  $\theta$  puisqu'elle se simplifie dans l'équation 6.4.

La pertinence de la relation 6.6 est montrée graphiquement sur la figure 6.5. On constate que pour  $k = 1,1$  cette relation est vérifiée pour des angles entre  $60$  et  $80^\circ$  environ, soit la région des sauts de phase observés sur la figure 6.4. Ceci permet d'expliquer pourquoi les deux méthodes donnent des valeurs de délai très proches, même aux grands angles d'émission.

Remarque : les deux méthodes sont équivalentes dans ce cas uniquement car elles s'appuient sur un signal initial déjà décomposé sur une base de polynômes de Legendre. Heuser et al. (2016) n'effectuent pas cette décomposition préalable et utilisent directement le signal brut, dont l'intégration angulaire moyenne le signal mesuré et non des polynômes de Legendre.

### 6.3.2.2 Interprétation de la dépendance angulaire des délais d'ionisation

Discutons à présent la dépendance angulaire du délai d'ionisation. Pour cela, décrivons d'abord les transitions électroniques effectuées par les champs XUV et IR. Dans le cas de l'hélium, l'état fondamental est  $1s^2$ . D'après la règle de sélection dipolaire électrique  $\Delta l = \pm 1$  avec  $l$  le moment orbital de l'électron, l'ionisation par l'impulsion XUV va conduire à la formation d'états  $\varepsilon p$  du continuum. Ensuite, l'ajout du champ d'habillage va permettre, toujours selon la même règle, de former des états de moments orbitaux (ou ondes partielles)  $s$  et  $d$  par absorption ou émission d'un photon IR. Les différents chemins possibles sont représentés sur la figure 6.6.

Heuser et al. (2016) expliquent que la dépendance angulaire du délai d'ionisation a pour origine les interférences angulaires entre les ondes partielles  $s$  et  $d$ . Le changement de signe de l'onde  $d$  à  $54,7^\circ$  donne des interférences destructives entre les ondes  $s$  et  $d$ , qui provoquent un changement de signe du moment de transition à deux photons, accompagné d'un saut de phase de  $\pi$ . Cette explication rapide est reprise de manière plus détaillée par Busto et al. (2019) au moyen de règles de propension généralisées à la photoionisation assistée par laser.

Les règles de propension énoncées par Fano (1985) indiquent que dans le cas de transitions dipolaires électriques à un photon, la variation du moment orbital  $l$  de l'électron, obéissant à la règle de sélection  $\Delta l = \pm 1$ , se fait préférentiellement vers les valeurs de  $l$  les plus élevées ( $\Delta l = +1$ ). Busto et al. (2019) généralisent cette règle à la photoionisation assistée par laser, autrement dit au cas où l'on ajoute le champ IR d'habillage à l'impulsion XUV. Dans le cas de l'absorption d'un photon IR, le chemin conduisant à une augmentation de  $l$  est à nouveau favorisé ( $\Delta l = +1$ ), correspondant ici à la transition  $\varepsilon p \rightarrow \varepsilon' d$ . Dans le cas de l'émission d'un photon IR, c'est



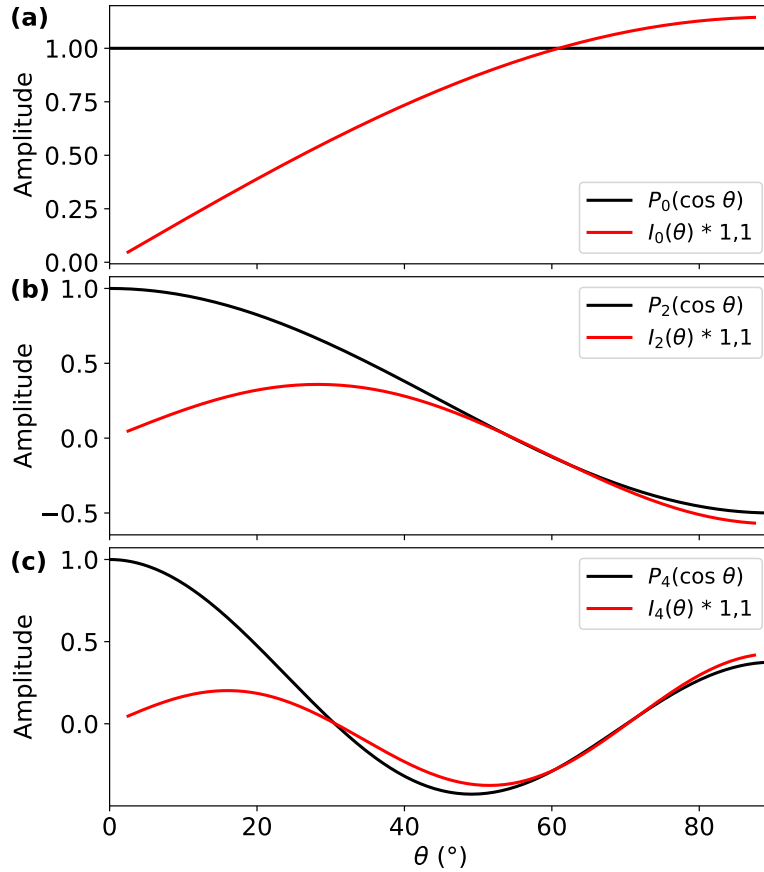


FIGURE 6.5 – Comparaison des fonctions  $P_l(\cos \theta)$  et  $k \times I_l(\theta)$  avec  $k = 1,1$  dans les cas (a)  $l = 0$ , (b)  $l = 2$  et (c)  $l = 4$ .

le chemin conduisant à une diminution de  $l$  qui est favorisé ( $\Delta l = -1$ ), correspondant ici à la transition  $\varepsilon p \rightarrow \varepsilon' s$ . Ces chemins favorisés sont représentés par les flèches rouges en traits pleins sur la figure 6.6. Les autres sont représentés en pointillés rouges.

Reprenons les résultats principaux de cet article. Il est possible d'écrire le signal  $P_{\text{SB}}(\theta, \tau)$  d'un pic satellite donné comme :

$$P_{\text{SB}}(\theta, \tau) = 2\pi \left| \underbrace{\left( M_{10}^{(+)} e^{i\omega_0\tau} + M_{10}^{(-)} e^{-i\omega_0\tau} \right)}_{\textcircled{1}} e^{i\eta_0} Y_{00}(\theta) - \underbrace{\left( M_{12}^{(+)} e^{i\omega_0\tau} + M_{12}^{(-)} e^{-i\omega_0\tau} \right)}_{\textcircled{3}} e^{i\eta_2} Y_{20}(\theta) \right|^2 \quad (6.8)$$

avec  $M_{1L}^{(\pm)}$  le moment de transition à deux photons. L'étape effectuée par l'infrarouge correspond au chemin  $\varepsilon p \rightarrow \varepsilon' L$  (avec  $L = 0, 2$ ) par absorption (+) ou émission (-) d'un photon.  $\eta_L$  sont les phases de diffusion correspondantes et  $Y_{Lm}(\theta)$  les harmoniques sphériques. On suppose ici que  $m = 0$  par conséquent les fonctions  $Y_{00}(\theta) = 1$  et  $Y_{20}(\theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2(\theta) - 1)$  ne dépendent pas de l'angle azimutal  $\phi$ . Les chiffres entourés de 1 à 4 permettent d'identifier les transitions correspondantes sur la figure 6.6.

D'après l'équation 6 de l'article de [Busto et al. \(2019\)](#), la phase de  $M_{1L}^{(\pm)}$  vérifie la relation :

$$\arg(M_{1L}^{(\pm)} e^{i\eta_L}) \approx \eta_1^{(\pm)} + \phi_{\text{CC}}^{(\pm)} + \left( \frac{L}{2} - 1 \right) \pi \quad (6.9)$$

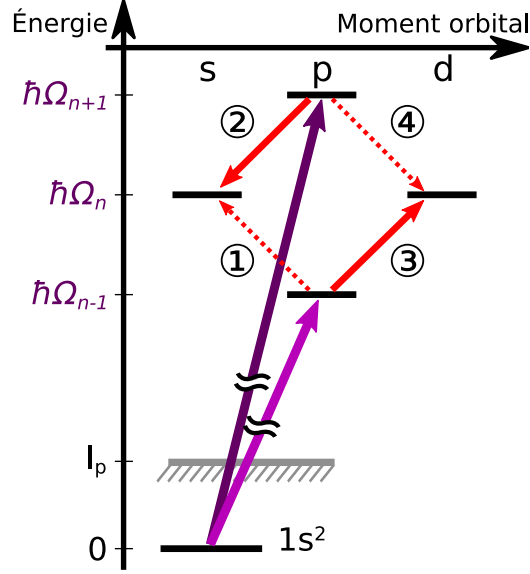


FIGURE 6.6 – Règles de propension schématisées dans le cas de l’hélium en présence de champs XUV et IR. Les flèches rouges en traits pleins représentent les transitions majoritaires d’après les règles de propension, par opposition aux transitions représentées en pointillés. Les chiffres entourés de 1 à 4 permettent d’identifier les termes correspondants dans l’équation 6.8.

avec  $\eta_1^{(\pm)}$  la phase de diffusion du niveau intermédiaire d’énergie  $\hbar\Omega_{n\mp 1}$  et  $\phi_{CC}^{(\pm)}$  la phase continuum-continuum, supposée ici indépendante de  $L$ .

À haute énergie d’électron et dans le cadre de l’approximation *soft-photon* (Maquet et Taïeb, 2007), l’émission et l’absorption d’un photon IR sont symétriques et l’on a  $|M_{1L}^{(+)}| \approx |M_{1L}^{(-)}| \approx |M_{1L}|$ . En utilisant cette relation ainsi que l’équation 6.9, l’équation 6.8 devient :

$$\begin{aligned}
 P_{SB}(\theta, \tau) &= 2\pi \left| -|M_{10}| \left( e^{i[\eta_1^{(+)} + \phi_{CC}^{(+)}]} e^{i\omega_0\tau} + e^{i[\eta_1^{(-)} + \phi_{CC}^{(-)}]} e^{-i\omega_0\tau} \right) Y_{00}(\theta) \right. \\
 &\quad \left. - |M_{12}| \left( e^{i[\eta_1^{(+)} + \phi_{CC}^{(+)}]} e^{i\omega_0\tau} + e^{i[\eta_1^{(-)} + \phi_{CC}^{(-)}]} e^{-i\omega_0\tau} \right) Y_{20}(\theta) \right|^2 \\
 P_{SB}(\theta, \tau) &= 4\pi \left| \left( |M_{10}| Y_{00}(\theta) + |M_{12}| Y_{20}(\theta) \right) \cos \left( \omega_0\tau + \frac{\Delta\eta_1 + \Delta\phi_{CC}}{2} \right) \right|^2 \\
 P_{SB}(\theta, \tau) &= 2\pi \left| |M_{10}| Y_{00}(\theta) + |M_{12}| Y_{20}(\theta) \right|^2 \left( 1 + \cos(2\omega_0\tau + \Delta\eta_1 + \Delta\phi_{CC}) \right) \quad (6.10)
 \end{aligned}$$

avec  $\Delta\eta_1 = \eta_1^{(+)} - \eta_1^{(-)}$  et  $\Delta\phi_{CC} = \phi_{CC}^{(+)} - \phi_{CC}^{(-)}$ . On constate que les dépendances en  $\tau$  et  $\theta$  du signal  $P_{SB}(\theta, \tau)$  se factorisent. Par conséquent la distribution angulaire de photoélectrons n’évolue pas avec le retard  $\tau$  et le délai d’ionisation  $(\Delta\eta_1 + \Delta\phi_{CC})/2\omega_0$  n’évolue pas avec l’angle d’émission  $\theta$ .

À plus basse énergie d’électron, l’approximation *soft-photon* n’est plus valide et les quatre moments  $M_{1L}^{(\pm)}$  ont *a priori* des amplitudes et phases différentes. En conséquence, il n’est pas possible de factoriser l’équation 6.8 pour séparer les dépendances en  $\theta$  et  $\tau$ . Cela signifie que la distribution angulaire de photoélectrons dépend à présent du délai  $\tau$  et que les délais d’ioni-

sation dépendent de l'angle d'émission  $\theta$ . Réécrivons l'équation 6.8 pour faire apparaître cette deuxième propriété. Pour cela, on sépare les contributions à  $P_{\text{SB}}$  venant de l'absorption (+) et de l'émission (−) d'un photon IR :

$$P_{\text{SB}}(\theta, \tau) = 2\pi \left| A^{(+)}(\theta, \tau) + A^{(-)}(\theta, \tau) \right|^2, \quad (6.11)$$

avec

$$A^{(\pm)}(\theta, \tau) = \exp \left[ i(\pm\omega_0\tau + \eta_1^{(\pm)} + \phi_{\text{CC}}^{(\pm)}) \right] \left( |M_{10}^{(\pm)}| Y_{00}(\theta) + |M_{12}^{(\pm)}| Y_{20}(\theta) \right). \quad (6.12)$$

La phase RABBIT résolue angulairement est alors la phase à  $2\omega_0$  de  $A^{(+)} / A^{(-)}$ .

À la lumière de l'équation 6.12, [Busto et al. \(2019\)](#) montrent que dans le cas de l'absorption d'un photon IR, la fonction  $A^{(+)}$  pouvait s'annuler et changer de signe pour une certaine valeur de  $\theta$ , en raison de l'annulation et du changement de signe de  $Y_{20}(\theta)$ . Ceci se traduit par une annulation du module de  $A^{(+)}$  et un saut de  $\pi$  de sa phase, qui se traduit alors par un saut de 667 as du délai d'ionisation. Ceci est illustré sur la figure 6.7, où est tracée l'évolution angulaire du délai d'ionisation ainsi que les quantités  $|A^{(\pm)}|^2$ . C'est ce saut que l'on observerait sur la figure 6.4 pour les pics satellites SB16 à SB24. La courbe du délai d'ionisation de la figure 6.7 est par ailleurs reportée sur la figure 6.4 (c) et montre un bon accord avec les mesures expérimentales.

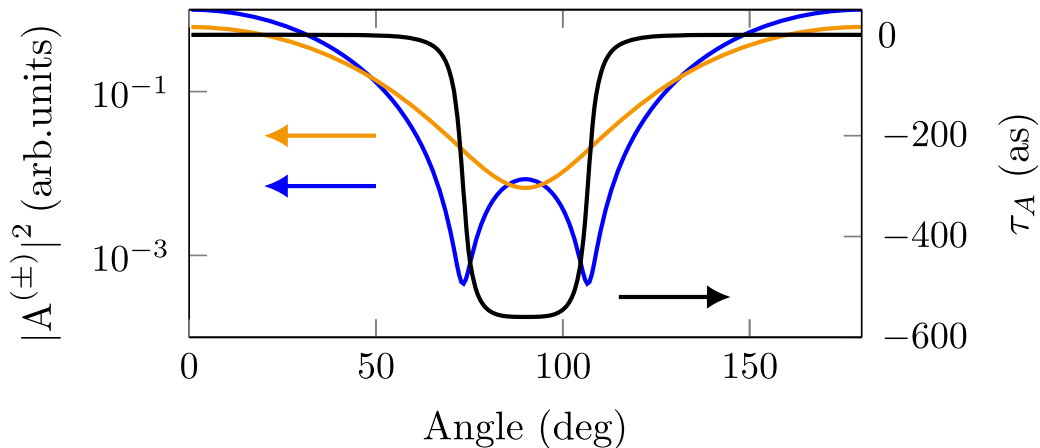


FIGURE 6.7 – Dépendance angulaire des fonctions  $|A^{(+)}|^2$  (en bleu) et  $|A^{(-)}|^2$  (en orange) ainsi que du délai d'ionisation (en noir) noté  $\tau_A$  dans le cas du pic SB20. Figure extraite de [Busto et al. \(2019\)](#).

À partir de ce modèle, il est également possible de prédire l'évolution de l'amplitude et de la position de ce saut en fonction de l'énergie des électrons (ou de l'ordre du pic satellite). Premièrement, l'amplitude du saut doit diminuer à basse énergie en raison d'une dépendance en  $L$  des phases  $\phi_{\text{CC}}$ . Ceci peut expliquer la faible valeur du saut au niveau du pic SB16, dont l'énergie des électrons est particulièrement faible et vaut 0,21 eV. On observe également un faible saut pour le pic SB24, mais peut-être en raison du faible signal de photoélectrons. Deuxièmement, comme le montre l'équation 6.12, la position du changement de signe de  $A^{(+)}$  dépend de  $|M_{10}^{(+)}|$  et  $|M_{12}^{(+)}|$ , ou plus précisément de leur rapport  $r = |M_{12}^{(+)}| / |M_{10}^{(+)}|$ . À basse énergie,  $r > 1$  en raison des règles de propension. Lorsque l'énergie des électrons augmente, l'asymétrie entre ces deux chemins diminue et  $r$  se rapproche de 1. [Busto et al. \(2019\)](#) montrent que le changement de signe de  $A^{(+)}$ , donc le saut de délai, se déplace alors vers les angles d'émission élevés. Cette prédiction est également compatible avec les mesures effectuées.

## 6.4 Résonance $1s3p$

Après cette première étude des pics satellites non résonants, une analyse plus détaillée a été effectuée au niveau du pic satellite résonant SB16.

### 6.4.1 Résultats

Le potentiel du répulseur a été diminué à  $-1,5$  kV afin de maximiser la résolution au niveau du pic SB16. En conséquence, seuls les pics SB16, H17 et SB18 sont détectés par le VMIS.

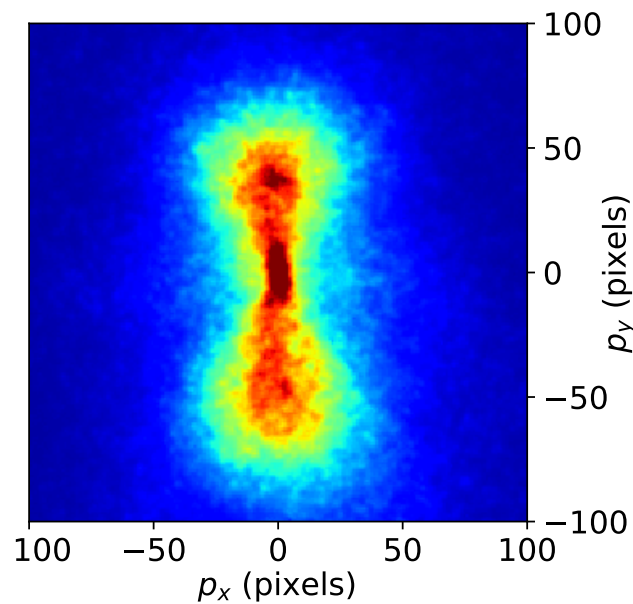


FIGURE 6.8 – Agrandissement du pic SB16 de l’image 6.2 (b) avec un changement de l’échelle de couleur.  $V_{\text{Rep}} = -2,0$  kV et  $V_{\text{Extr}} = -1,382$  kV.

La figure 6.8 montre le pic satellite SB16 avec sa partie résonante au centre et sa partie non résonante aux quantités de mouvement plus élevées. Ce pic est comparable à la partie centrale de la figure 1 (b) de Villeneuve et al. (2017). La longueur d’onde centrale du laser est ici de 800 nm, soit légèrement plus faible que dans l’étude menée par Swoboda et al. (2010). En conséquence, l’harmonique H15 est centrée à une énergie de photon de 23,25 eV, soit 160 meV au-dessus de la résonance. Néanmoins, de par sa largeur spectrale à mi-hauteur avoisinant 200 meV, elle peut tout de même atteindre l’état  $1s3p$ .

En effectuant une analyse Rainbow-RABBIT du pic satellite SB16 puis en traçant le résultat pour différents angles d’émission (sans intégration angulaire), on obtient les courbes de la figure 6.9. Toutes les courbes d’amplitude sont normalisées par rapport au maximum de la courbe à  $0^\circ$  et toutes les courbes de phase sont décalées de la valeur extraite au niveau du pic SB18 pour la matrice  $h_0$ . Un lissage est effectué par convolution avec une fonction porte de largeur 5 points (25 meV) selon l’axe des énergies. La largeur de cette porte est choisie de manière à mieux distinguer les tendances générales des courbes d’amplitude et phase de la figure 6.9 sans altérer leur résolution spectrale (en particulier le saut de phase décrit plus bas).

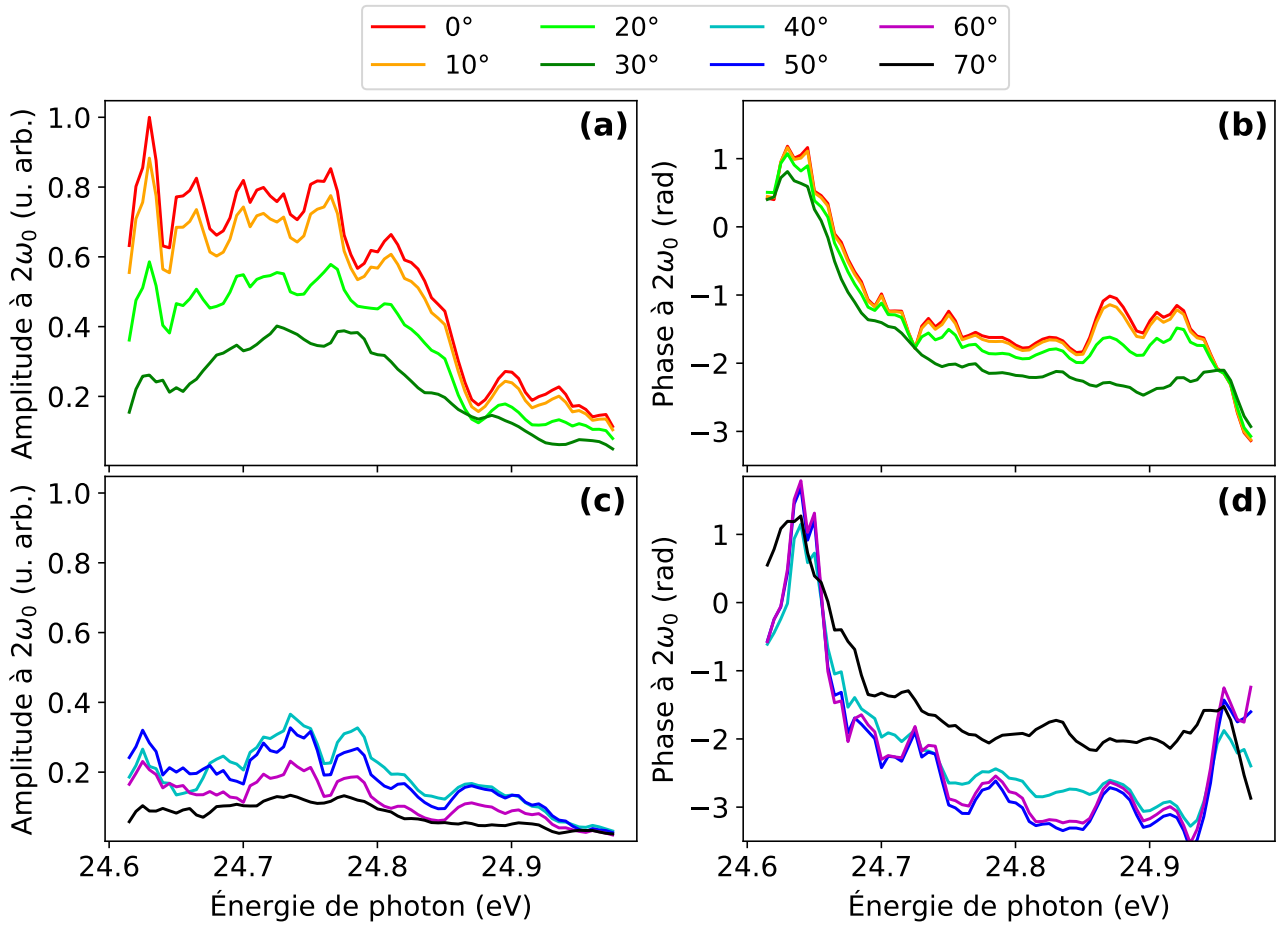


FIGURE 6.9 – (a) Amplitude et (b) phase des oscillations à  $2\omega_0$  résolues en énergie au niveau du pic SB16 pour des angles d'émission allant de 0 à 30°. (c) Amplitude et (d) phase des oscillations à  $2\omega_0$  pour des angles d'émission allant de 40 à 70°.  $V_{\text{Rep}} = -1,5$  kV et  $V_{\text{Extr}} = -1,038$  kV.

On observe d'abord que quel que soit l'angle d'émission, les courbes se structurent de manière analogue. L'amplitude semble présenter une double structure :

- un pic fin à 24,63 eV, qui correspond à l'énergie de la résonance (23,09 eV) décalée d'un photon IR (1,55 eV) ;
- une structure plus large aux énergies plus élevées, que l'on attribue à la partie non résonnante du pic satellite SB16.

La phase effectue un saut rapide d'environ  $-0,8 \pi$  entre 24,63 et 24,75 eV, avec une très forte variation de  $0,74 \pi$  entre 24,65 et 24,70 eV où la pente atteint 46 rad/eV<sup>1</sup>. Lorsque l'angle d'émission augmente, le pic d'amplitude à 24,63 eV semble devenir moins dominant et le saut de phase plus rapide entre 40 et 60° ( $0,84 \pi$  entre 24,65 et 24,675 eV, soit une pente de  $\sim 100$  rad/eV), même si le faible signal conduit à un faible rapport signal sur bruit et de fortes fluctuations.

1. Ces valeurs sont extraites de la courbe à 0°.

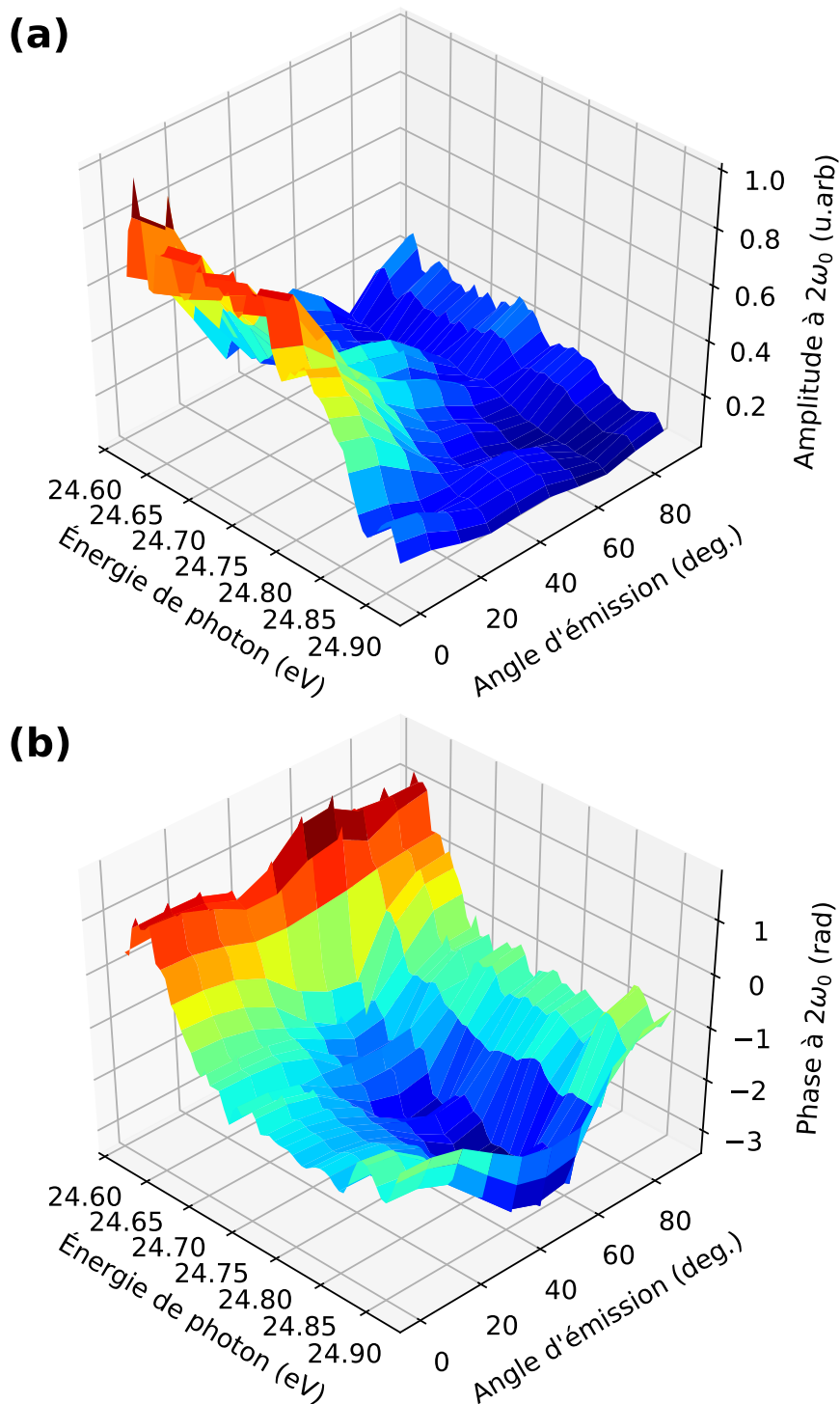


FIGURE 6.10 – (a) Amplitude  $B(E, \theta)$  et (b) phase  $C(E, \theta)$  des oscillations à  $2\omega_0$  résolues en énergie et angle d'émission au niveau du pic SB16.

Pour des énergies de photon entre 24,75 et 24,85 eV, correspondant à la partie du pic satellite loin de la résonance, la phase ne varie pas avec l'énergie, permettant une analyse du pic SB16 non résonant similaire à celle effectuée pour les pics SB18 à SB24 (voir figure 6.4). Pour mieux voir la dépendance angulaire, les courbes de la figure 6.9 sont retracées en trois dimensions sur la figure 6.10.

Sur la partie non résonante, on constate que la phase semble passer par un minimum vers  $50^\circ$  avant d'augmenter à nouveau aux angles plus grands. Cette évolution est différente de celle montrée sur la figure 6.4 (a). Une raison pourrait être le faible rapport signal sur bruit de la partie non résonante, déjà visible à travers les grandes barres d'erreur sur la figure 6.4 (a) et dégradé davantage en raison de la diminution de  $V_{\text{Rep}}$  qui résulte en un étalement du signal. Sur la partie résonante, il semblerait que le saut de phase dépende peu de l'angle d'émission, avec peut-être une tendance à un raidissement du saut autour de  $50^\circ$ .

## 6.4.2 Interprétation

Effectuons d'abord quelques rappels théoriques. Pour des champs XUV et IR polarisés linéairement selon  $\mathbf{z}$ , de pulsations respectives  $\Omega$  et  $\omega_0$ , le moment de transition à deux photons depuis l'état lié  $g$  d'énergie  $E_g$  vers l'état libre  $\mathbf{k}$  d'énergie  $\mathbf{k}^2/2 = E_g + \Omega + \omega_0$  peut s'écrire, en unités atomiques (Dahlström et al., 2013) :

$$M(\mathbf{k}, E_g + \Omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\nu} \frac{\langle \mathbf{k} | \hat{z} | \nu \rangle \langle \nu | \hat{z} | g \rangle}{E_g - E_\nu + \Omega + i\varepsilon}. \quad (6.13)$$

Ce moment s'écrit comme une somme-intégrale sur tous les états intermédiaires  $\nu$  d'énergie  $E_\nu > E_g$  possibles, liés ou dans le continuum. Dans la situation qui nous intéresse, un des états  $\nu$  intermédiaires correspond à l'état  $1s3p$  et est résonant avec une harmonique de l'impulsion XUV, soit  $E_\nu - E_g = \Omega$ . Le dénominateur de l'équation 6.13 tend alors vers zéro, augmentant alors considérablement la contribution de ce chemin quantique au moment total  $M(\mathbf{k}, E_g + \Omega)$ .

La largeur spectrale de l'état  $1s3p$  peut être estimée à l'aide de sa durée de vie de 1,57 ns (Johansson et al., 2003) et de la relation A.5 de l'annexe A, en supposant un profil lorentzien. On obtient une largeur de 0,33  $\mu\text{eV}$  ce qui est très étroit en comparaison à la largeur spectrale des harmoniques, de l'ordre de 200 meV. En conséquence, l'harmonique H15 va pouvoir recouvrir spectralement la résonance et son entourage, permettant au terme  $E_g - E_\nu + \Omega$  de l'équation 6.13 d'être d'abord négatif, puis changer de signe en  $\Omega_{\text{res}} = E_\nu - E_g$  pour ensuite être positif pour de plus grandes valeurs de  $\Omega$ . Ce changement de signe se traduit au niveau du moment  $M$  par un saut de phase de  $\pi$ . En principe, la largeur de ce saut est comparable à la largeur de la résonance, il peut donc être considéré comme instantané.

Expérimentalement, le saut de phase mesuré a une amplitude plus faible que  $\pi$  ainsi qu'une certaine largeur spectrale. Swoboda et al. (2010) mesurent un saut moins ample et moins rapide : environ  $0,5 \pi$  sur une plage de 100 meV, avec une pente atteignant 10 rad/eV, soit plus de quatre fois moins rapide que les pentes mesurées ici. Discutons l'origine de ces différences.

La différence de pentes vient probablement des approches expérimentales différentes. En effet, Swoboda et al. (2010) mesurent plusieurs spectrogrammes RABBIT en scannant la longueur d'onde de génération, ce qui peut résulter en un lissage du saut de phase, car il est extrait en moyennant sur toute la largeur des pics satellites. La technique Rainbow-RABBIT utilisée ici, de par sa meilleure résolution spectrale, permet donc en principe de mesurer un saut de phase plus rapide.



La différence d'amplitude viendrait du fait qu'ici toute la résonance est explorée, contrairement à [Swoboda et al. \(2010\)](#) qui n'ont sondé que la moitié de la résonance en raison d'une énergie de photon infrarouge plus faible. En outre, si la technique Rainbow-RABBIT n'est pas limitée par la largeur spectrale des harmoniques, elle l'est par la résolution du spectromètre et les effets d'impulsion finie introduits par le champ d'habillage, réduisant potentiellement l'amplitude du saut de phase mesuré, qui ici est inférieur à  $\pi$ , ainsi que sa pente.

Supposons que la résolution  $\Delta E/E$  du spectromètre est constante sur la gamme spectrale couvrant le pic SB16 et qu'elle est de l'ordre de 3 %. Cela signifie qu'à 0,1 eV, soit une énergie de photon de 24,68 eV qui correspond à la position du saut de phase, la résolution absolue  $\Delta E$  est de 3 meV. Cette valeur est bien plus faible que la largeur du saut, on peut donc en conclure que la résolution du spectromètre n'est pas le principal facteur d'élargissement de celui-ci.

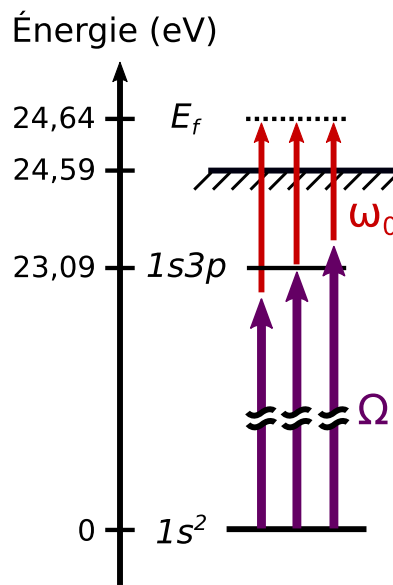


FIGURE 6.11 – Représentation schématique des effets d'impulsion finie.

Les effets d'impulsion finie seraient alors la source de cet élargissement. Ils sont schématisés sur la figure 6.11 : une énergie d'électron donnée  $E_f$  peut être obtenue pour plusieurs couples de pulsations XUV/IR ( $\Omega, \omega_0$ ), notés aussi  $(\Omega, E_f - \Omega)$ . En conséquence, l'amplitude  $\mathcal{A}$  de la transition à deux photons à cette énergie est proportionnelle à l'intégrale sur tous les couples possibles ([Jiménez-Galán et al., 2016](#)) :

$$\mathcal{A} = -i \int_{-\infty}^{+\infty} d\Omega \tilde{F}^{\text{IR}}(E_f - \Omega) \tilde{F}^{\text{XUV}}(\Omega) M(\mathbf{k}, E_g + \Omega), \quad (6.14)$$

avec  $\tilde{F}^{\text{IR}}$  et  $\tilde{F}^{\text{XUV}}$  les amplitudes spectrales des impulsions IR et XUV respectivement,  $M(\mathbf{k}, E_g + \Omega)$  défini à l'équation 6.13 et  $E_g = 0$  pour adopter la même convention que sur la figure 6.11.

Dans notre situation, l'impulsion XUV est large d'au moins 200 meV et l'impulsion IR de l'ordre de 60 meV (estimée en considérant une durée d'impulsion de 30 fs et en appliquant l'équation A.5 pour une impulsion gaussienne). Pour faire simple, supposons alors que  $\tilde{F}^{\text{XUV}}$

est constante et peut être sortie de l'intégrale de l'équation 6.14 :

$$\mathcal{A} = -i\tilde{F}^{XUV} \int_{-\infty}^{+\infty} d\Omega \tilde{F}^{\text{IR}}(E_f - \Omega)M(\mathbf{k}, \Omega). \quad (6.15)$$

Cette intégrale devient alors le produit de convolution du moment  $M$  avec l'impulsion IR  $\tilde{F}^{\text{IR}}$ . Le saut de phase de  $M$  étant considéré comme instantané, il s'ensuit un saut de phase de  $\mathcal{A}$  dont la largeur est du même ordre que celle de l'impulsion IR, soit 60 meV. Cette valeur est du même ordre que la largeur du saut de phase mesuré expérimentalement et semble confirmer que les effets d'impulsion finie sont bien à l'origine de l'élargissement observé.

## 6.5 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre ont été présentées des études de la photoionisation de l'hélium par spectroscopies RABBIT et Rainbow-RABBIT résolues angulairement. Dans un premier temps, les délais de photoionisation non résonants ont été extraits au niveau des pics satellites SB16 à SB24 et comparés aux données expérimentales (Heuser et al., 2016) et théoriques (Busto et al., 2019) disponibles, manifestant un très bon accord. En outre, les données expérimentales ont été étendues jusqu'aux grands angles d'émission, permettant d'observer la présence d'un saut de phase proche de  $\pi$  (plus faible pour le pic SB16) à des angles augmentant avec l'ordre du pic satellite. Ces évolutions expérimentales ont été expliquées dans le cadre de la théorie développée par Busto et al. (2019), basée sur les règles de propension de Fano (1985).

Dans un second temps, la phase de la transition résonante à deux photons à travers l'état  $1s3p$  excité par l'harmonique H15 et détectée dans le pic satellite SB16 a été étudiée avec une résolution à la fois spectrale et angulaire. Son évolution spectrale montre un saut de phase extrêmement rapide au niveau de la résonance et dont l'évolution angulaire a pu être mesurée pour la première fois. Les facteurs limitant la rapidité de variation du saut ont été discutés et sont principalement les effets d'impulsion finie liés à la largeur spectrale du champ IR d'habillage. Pour réduire ces effets, il pourrait être envisagé de réduire la bande spectrale de l'impulsion IR, par exemple au moyen de filtres interférentiels. Les sauts de phase mesurés seraient alors encore plus rapides.

La difficulté majeure de ces expériences a été le signal de photoélectrons relativement faible au niveau du VMIS. Il a alors été nécessaire de trouver un compromis entre le niveau de signal (lié au rapport signal sur bruit) et la durée d'acquisition des spectrogrammes RABBIT, dont la qualité est influencée par la stabilité passive de l'interféromètre, limitant les acquisitions à des durées inférieures à la dizaine de minutes. À l'heure actuelle, nous sommes en train d'améliorer ce point en stabilisant activement l'interféromètre RABBIT, afin de permettre des durées d'acquisition de l'ordre de l'heure ou plus. Par ailleurs, des simulations sont en cours au LCPMR afin de pouvoir comparer l'évolution angulaire de la phase spectrale au niveau de la résonance  $1s3p$  avec des calculs théoriques.

Ce type d'expériences permet de résoudre spatialement amplitude et phase spectrales du paquet d'ondes électronique émis, et ce à la fois sur une large gamme ( $>10$  eV) et avec une haute résolution (de l'ordre de quelques meV pour le pic SB16). Il devrait donc être possible de recons-

truire le film complet de l'ionisation résonante, permettant de « voir » en temps réel l'évolution de l'électron s'échappant de son ion parent aux échelles de temps attoseconde mais aussi femtoseconde.



---

## Conclusions et perspectives

La travail présenté ici a porté sur l'investigation expérimentale des dynamiques électroniques et nucléaires ultra-rapides au sein d'atomes (argon et hélium) et molécules (iodométhane) ainsi que le développement de nouveaux outils spectroscopiques permettant de résoudre angulairement ces dynamiques.

Dans un premier temps, la photodissociation femtoseconde de l'iodométhane suite à son excitation dans la bande A par absorption d'un photon UV à 267 nm a été étudiée par deux méthodes pompe-sonde électroniques différentes. La première a consisté à sonder les molécules par spectroscopie Auger en excitant préalablement le niveau de cœur  $4d$  de l'iode à l'aide des harmoniques d'ordre élevé d'énergie supérieure à 60 eV. Au cours de la photodissociation, aucune variation claire du signal n'a pu être observée mais il a pu être montré que les harmoniques d'ordre élevé étaient une source très intéressante pour la spectroscopie Auger, permettant notamment d'obtenir des spectres Auger de très bonne qualité. La seconde méthode a consisté à sonder l'iodométhane par ionisation multi-photonique non résonante au moyen de l'impulsion IR fondamentale. Il a alors été possible de mettre en évidence une dynamique de relaxation dont la durée caractéristique est de 75 fs pour la partie du paquet d'ondes nucléaire confinée aux faibles distances internucléaires. Les impulsions UV utilisées pour dissocier l'iodométhane étant dans ces expériences relativement longues ( $\sim 100$  fs). La post-compression des impulsions IR à des durées de l'ordre de 5 fs, en cours sur le laser FAB1, ouvrira des perspectives intéressantes. Par exemple, la possibilité de générer des impulsions UV inférieures à 2 fs, soit seulement quelques cycles optiques, par génération de troisième harmonique dans une cellule haute pression (Galli et al., 2019). De telles impulsions permettront des résolutions temporelles inédites permettant d'étudier les dynamiques transitoires initiales, telles que la relaxation de trous en couche de valence (Attar et al., 2015 ; Drescher et al., 2016) ou le changement d'énergie des niveaux de cœur (Brauß et al., 2018) qui toutes se font dans les vingt à quarante premières femtosecondes de la dissociation.

Ensuite, après avoir présenté la technique interférométrique RABBIT ainsi que ses variantes résolues spectralement (Rainbow-RABBIT) et angulairement, ont été décrites les mesures de délais de photoionisation attosecondes dans les sous-couches  $3s$  et  $3p$  de l'argon. Effectuées sur une large gamme spectrale (34–48 eV), elles permettent d'explorer les régions des minima de Cooper  $3s$  et  $3p$ . Les contributions des canaux  $3s$  et  $3p$  ont pu être identifiées et séparées grâce à la technique Rainbow-RABBIT, permettant finalement d'extraire la différence de délai de photo-

ionisation entre ces deux sous-couches. Cette dernière présente de fortes variations ainsi qu'un changement de signe : elle est négative à basse énergie et positive à haute énergie. À haute énergie, les résultats sont en excellent accord avec les prédictions théoriques de type RPAE, ce qui démontre à la fois la performance des expériences et du modèle. Le désaccord observé à plus basse énergie, comprenant notamment la région du minimum de Cooper 3s, pourrait être expliqué par la présence de satellites de type *shake-up* d'amplitude comparable à celle du canal d'ionisation 3s dans cette région. À l'avenir, il serait intéressant de pouvoir effectuer des mesures similaires dans d'autres systèmes atomiques plus lourds (krypton ou xénon) pour lesquels des effets liés au spin pourraient être visibles, ainsi que dans des molécules, voire des agrégats ou nanoparticules, qui sont des systèmes naturellement plus complexes. D'un point de vue expérimental, deux améliorations peuvent être envisagées. La première consiste à utiliser une longueur d'onde de génération plus longue, grâce à un OPA par exemple, permettant d'échantillonner plus finement la phase spectrale (les pics harmoniques étant plus rapprochés les uns des autres) et potentiellement séparer plus clairement le canal 3s des satellites de type *shake-up*. La seconde amélioration serait de résoudre angulairement les délais de photoionisation (Dahlström et Lindroth, 2016 ; Kheifets et al., 2020) en mesurant également l'angle d'émission des photoélectrons émis, car de fortes variations angulaires de ces délais sont prévues, en particulier au niveau du minimum de Cooper 3p.

En partie pour effectuer de telles mesures, un spectromètre VMIS a été développé puis construit sur la ligne SE1 de la plateforme ATTOLab. Conçu spécifiquement pour la spectroscopie attoseconde, il présente une gamme spectrale adaptée au rayonnement harmonique (plusieurs dizaines d'électron-volts) et une résolution optimisée, permettant d'appliquer la technique Rainbow-RABBIT. Des premiers essais ont été effectués, d'abord avec une lampe à décharge, puis directement sur la ligne de lumière. La résolution a pu être en partie estimée et jugée compatible avec les valeurs théoriques, prévues par des simulations numériques effectuées au cours du développement. À l'avenir, il serait souhaitable de pouvoir estimer la résolution du spectromètre sur toute sa gamme d'énergie. Pour cela, il pourrait être intéressant de mesurer le spectre Auger  $N_{4,5}OO$  du xénon ou de tenter de résoudre les deux composantes spin-orbite  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$  du krypton à haute énergie.

Enfin, la photoionisation de l'hélium a été étudiée par spectroscopie RABBIT et Rainbow-RABBIT résolues angulairement. D'abord, l'évolution angulaire des délais de photoionisation est étudiée pour les transitions non résonantes. Les mesures sont en accord avec les études expérimentales et théoriques existantes et étendent les données expérimentales jusqu'aux grands angles d'émission, permettant d'observer la présence d'un saut de phase angulaire proche de  $\pi$ . Lorsque l'énergie de l'électron augmente (pics satellites d'ordre croissant), ce saut de phase devient de plus en plus abrupt et se décale vers les angles élevés. Ces évolutions expérimentales ont été expliquées dans le cadre de la théorie développée par Busto et al. (2019) basée sur les règles de propension de Fano. Ensuite, la phase de la transition résonante à deux photons à travers l'état  $1s3p$  a été étudiée avec une résolution à la fois spectrale et angulaire. Son évolution spectrale montre un saut de phase extrêmement rapide au niveau de la résonance et dont l'évolution angulaire a pu être mesurée pour la première fois.

Ces dernières mesures ont mis en évidence les limites de la stabilité passive du retard de l'interféromètre, de l'ordre de quelques femtosecondes sur quelques heures. Le signal mesuré dans un VMIS possède un moins bon rapport signal sur bruit que dans un MBES (à nombre égal d'électrons détectés) car il est réparti sur deux dimensions (surface) au lieu d'une seule (temps de vol). Pour compenser cet effet, il est donc nécessaire d'accumuler le signal plus longtemps mais cela se fait au détriment de la résolution temporelle avec laquelle le retard interférométrique peut être maintenu. L'implémentation d'une boucle de rétroaction permettant de stabiliser activement le retard entre XUV et IR est en cours et devrait permettre des acquisitions de l'ordre de l'heure ou plus.

Plus généralement, ce type d'expériences permet de résoudre spatialement amplitude et phase spectrales du paquet d'ondes électronique émis, ce à la fois sur une large gamme ( $>10$  eV) et avec une haute résolution (quelques meV à quelques dizaines de meV). Il devrait donc être possible de reconstruire le film complet de l'ionisation résonante, permettant de « voir » en temps réel l'évolution de l'électron s'échappant de son ion parent aux échelles de temps attoseconde mais aussi femtoseconde.

À l'avenir, il serait intéressant de combiner l'étude de dynamiques moléculaires telles que présentée au chapitre 2 avec l'utilisation des techniques de spectroscopie attoseconde (Lépine et al., 2014) présentées aux chapitres 3, 4 et 6, par exemple pour étudier des phénomènes de migration/transfert de charge (Calegari et al., 2014). Il serait également intéressant d'étudier de cette manière des systèmes plus complexes, comme les agrégats (Lietard et al., 2018) ou les nanoparticules (voir par exemple la thèse de Guillaume Gallician). La limite principale est que le nombre de niveaux électroniques augmente considérablement avec la complexité du système étudié, résultant en des spectres d'électrons potentiellement très chargés et difficiles à analyser par la technique RABBIT. La combinaison des nouveaux systèmes laser à fort taux de répétition ( $> 100$  kHz) avec les techniques de coïncidence et de spectroscopie de moments ouvre des perspectives très intéressantes pour identifier les différentes voies d'ionisation.

Pour aller vers des expériences de photoionisation attoseconde encore plus complètes, il faudrait ajouter la résolution en spin aux mesures résolues angulairement et spectralement. La mesure de délais d'ionisation au niveau de composantes spin-orbitales de gaz rares (comme l'argon ou le krypton, voir Jordan et al., 2017) permettrait par exemple d'aller dans cette direction.

Enfin, puisque les mesures résultent en pratique de la création d'un grand nombre de photoélectrons par un grand nombre d'impulsions XUV, des phénomènes de décohérence peuvent se produire, par exemple en raison des fluctuations de l'instant d'arrivée de l'impulsion XUV ou de la réponse du spectromètre d'électrons. Il est alors nécessaire de mesurer ces sources de décohérence pour s'approcher de la situation où un unique photon interagirait avec un unique électron. La technique Mixed-FROG (Bourassin-Bouchet et Couprie, 2015) permet d'identifier et quantifier ces sources expérimentales (ou « techniques ») de décohérence et ouvre surtout la perspective d'accéder aux processus physiques de décohérence quantique (Bourassin-Bouchet et al., 2020), susceptibles d'apparaître dès que le paquet d'ondes électronique photoémis est couplé à des degrés de libertés supplémentaires non mesurés, comme les autres électrons du système ou les modes vibrationnels dans une molécule. Ainsi, la photoionisation impliquant des corrélations électron-ion ou électron-électron (processus *shake-up* ou Auger, autoionisa-



tion, etc.) devraient être particulièrement sujets à la décohérence. La technique Mixed-FROG s'étend donc au-delà des mesures actuelles de délais de photoionisation et procure un cadre général pour l'analyse et la compréhension de processus de photoémission complexes. Elle suscite donc actuellement un intérêt croissant.

## Relations d'incertitude temps-fréquence

Dans cette annexe, la relation d'incertitude temps-fréquence énoncée dans l'introduction générale est reformulée dans le cas d'impulsions gaussiennes et lorentziennes.

D'une manière générale, pour une impulsion  $f(t)$  de transformée de Fourier  $F(\nu)$ , toutes deux normalisées :

$$\int |f(t)|^2 dt = \int |F(\nu)|^2 d\nu = 1, \quad (\text{A.1})$$

la relation d'incertitude temps-fréquence s'écrit :

$$\Delta t \Delta \nu \geq \frac{1}{4\pi}, \quad (\text{A.2})$$

avec

$$\begin{cases} \Delta t = \left( \int (t - \langle t \rangle)^2 |f(t)|^2 dt \right)^{1/2} \\ \Delta \nu = \left( \int (\nu - \langle \nu \rangle)^2 |F(\nu)|^2 d\nu \right)^{1/2} \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

On note que  $\Delta t$  et  $\Delta \nu$  sont en fait les moments d'ordre 2 de  $|f(t)|^2$  et  $|F(\nu)|^2$  respectivement. La relation A.2 peut se réécrire

$$\delta t \delta \nu \geq \begin{cases} \frac{2 \ln 2}{\pi} \approx 0,44 & \text{pour une impulsion gaussienne} \\ \frac{\sqrt{\sqrt{2}-1} \ln 2}{\pi} \approx 0,14 & \text{pour une impulsion lorentzienne} \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

où  $\delta t$  et  $\delta \nu$  sont respectivement les largeurs à mi-hauteur temporelle et spectrale de l'impulsion. Après réécriture en unités plus commodes, il vient :

$$\delta t [\text{fs}] \delta E [\text{eV}] \geq \begin{cases} 1,8 & \text{pour une impulsion gaussienne} \\ 0,57 & \text{pour une impulsion lorentzienne} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$



## Synchronisation de deux impulsions femtosecondes

Tous les dispositifs expérimentaux présentés dans cette thèse sont des interféromètres, utilisés soit pour la spectroscopie pompe-sonde femtoseconde (chapitre 2), soit pour la spectroscopie RABBIT attoseconde (chapitres 4 et 6). Préalablement à toute expérience, il est donc nécessaire d'égaliser la longueur de chemin optique de chaque bras pour synchroniser les impulsions qui en sont issues. Autrement dit, il est nécessaire de trouver la position de la platine de translation constituant la ligne à retard, placée dans un des deux bras, avec une précision meilleure que la femtoseconde, ou de manière équivalente micrométrique.

Cette annexe a pour but de décrire quelques techniques utilisées en pratique au laboratoire afin d'arriver à cette fin. Elles ont pour fonction de déterminer grossièrement et en un temps raisonnable ce « temps zéro » lorsqu'il est totalement inconnu. Elles sont effectuées sous air, au plus près du/des spectromètre(s) à électrons et requièrent que les impulsions soient focalisées et préalablement superposées spatialement au foyer. Dans le cas du RABBIT, c'est l'impulsion IR de génération que l'on synchronise avec l'impulsion d'habillage.

### B.1 Interférométrie

#### B.1.1 Domaine temporel

La façon de procéder la plus directe est d'imager les foyers des deux faisceaux avec une caméra et de scanner le retard par pas de  $1\ \mu\text{m}$  (soit 6,66 fs) typiquement jusqu'à voir les faisceaux interférer, ce qui est particulièrement visible en observant leur profils spatiaux. Si cette technique a l'avantage d'être facile à implémenter et de pouvoir contrôler en permanence que les faisceaux sont bien superposés spatialement, elle est aussi très longue lorsque l'on cherche à synchroniser les impulsions pour la première fois. En effet, si l'on effectue un scan à environ  $1\ \mu\text{m}/\text{s}$ , il faut 10 000 s, soit près de trois heures, pour explorer 10 mm (ou 67 ps), qui correspondent à l'incertitude typique obtenue en mesurant physiquement la longueur des bras.

Cette technique n'est donc pas adaptée pour une première détermination du temps zéro, mais s'avère très utile pour vérifier d'un jour à l'autre à la fois les superpositions spatiale et temporelle des deux faisceaux, à condition bien sûr qu'elles soient mutuellement cohérentes (même longueur d'onde, même polarisation, etc.).

### B.1.2 Domaine spectral

Une seconde technique consiste à les focaliser dans un spectromètre et à mesurer leur décalage temporel par interférométrie spectrale : la superposition de ces impulsions fait apparaître des franges dans leur spectre, de période d'autant plus grande que le retard est court.

Un calcul simplifié permet d'expliquer ce phénomène. On suppose deux répliques identiques d'une impulsion gaussienne séparées d'un retard  $\tau$ . Par transformation de Fourier, la somme des impulsions donne, dans le domaine spectral :

$$S(\omega) = A(\omega)e^{i\phi(\omega)} + A(\omega)e^{i\phi(\omega)}e^{i\omega\tau} = A(\omega)e^{i\phi(\omega)}(1 + e^{i\omega\tau}), \quad (\text{B.1})$$

avec  $A(\omega)$  et  $\phi(\omega)$  les amplitude et phase spectrales de la première impulsion. Par propriété de la transformée de Fourier, l'introduction d'un retard  $\tau$  pour la seconde impulsion ajoute un terme de phase spectrale linéaire  $\omega\tau$ .

Un spectromètre mesure  $|S(\omega)|^2$  qui s'écrit :

$$|S(\omega)|^2 = A(\omega)^2 |1 + e^{i\omega\tau}|^2 = 4A(\omega)^2 [1 + \cos(\omega\tau)]. \quad (\text{B.2})$$

On obtient donc l'intensité spectrale d'une impulsion seule  $A(\omega)^2$  modulé par un facteur  $1 + \cos(\omega\tau)$  qui fait apparaître des franges spectrales, comme on le voit sur la figure B.1 (a). Ces franges sont d'autant plus resserrées que la valeur de  $\tau$  est grande. C'est cette technique qui a été utilisée pour mesurer la stabilité temporelle de l'interféromètre présentée au chapitre 1 (voir notamment la figure 1.13).

Une astuce supplémentaire consiste à effectuer une transformation de Fourier du spectre afin d'extraire  $\tau$  directement, comme le montre la figure B.1 (b). Elle permet en pratique de « voir » que l'on s'approche ou l'on s'éloigne du temps zéro bien avant de percevoir les franges spectrales, ce qui permet de scanner la position de la platine plus rapidement.

Sur la figure B.1 (b), on remarque qu'il est possible de mesurer un retard de deux picosecondes alors que les impulsions initiales ne durent que quelques dizaines de femtosecondes. La raison physique à cela est que le spectromètre introduit naturellement une très forte dispersion, rallongeant considérablement les impulsions qui peuvent alors interférer sur une plage temporelle beaucoup plus grande. C'est ce point qui rend cette technique plus intéressante que la précédente, car il est alors possible de scanner la position de la platine beaucoup plus rapidement : 10 à 100  $\mu\text{m/s}$ .

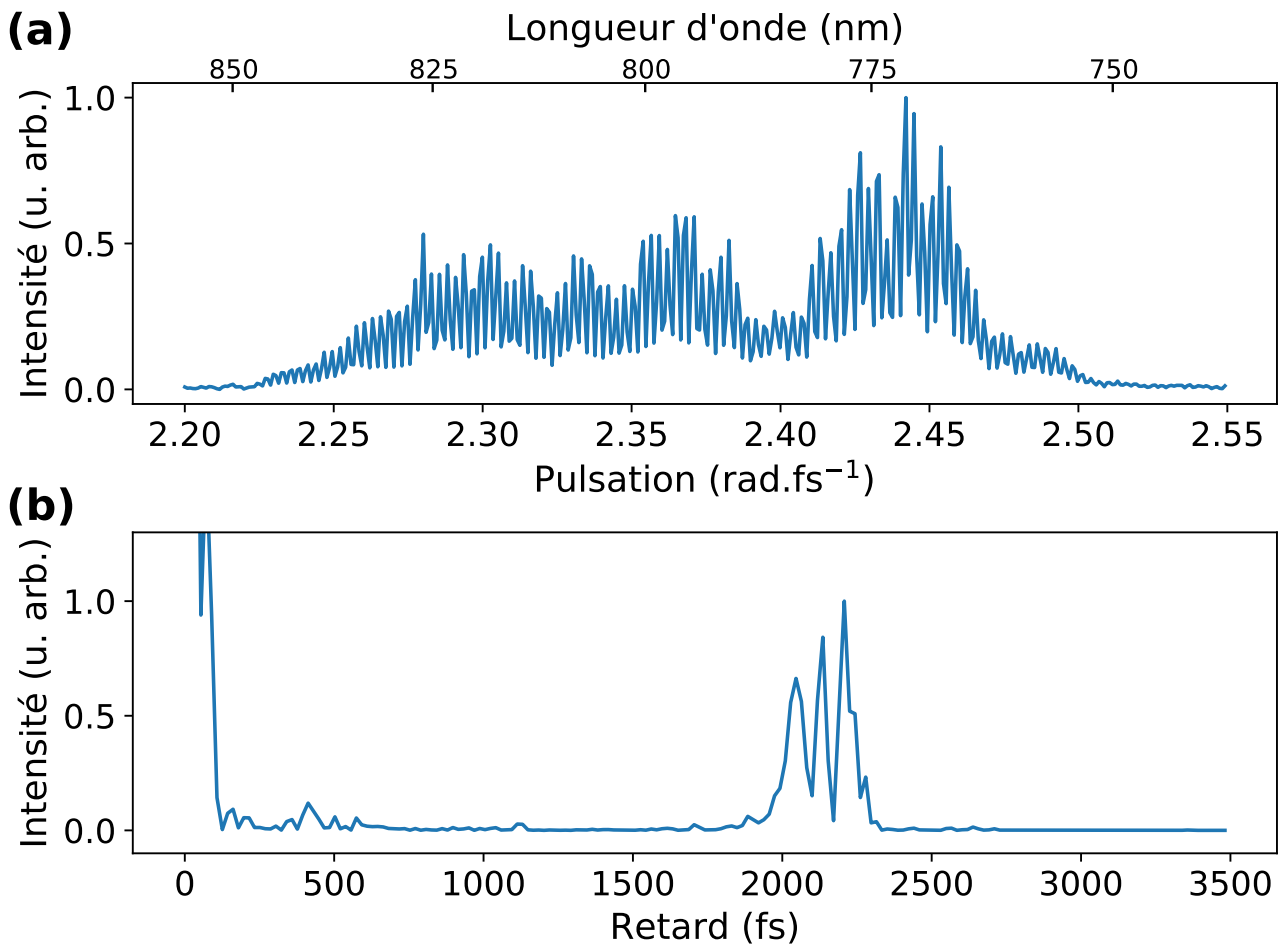


FIGURE B.1 – Mesure du retard entre les impulsions par interférométrie spectrale. (a) Spectre des deux impulsions, (b) transformée de Fourier du spectre.

## B.2 Exploitation d'effets non linéaires

Lorsque l'on cherche à synchroniser deux impulsions, l'idéal est de pouvoir scanner la position de la platine le plus rapidement possible, en guettant un phénomène ou un signal qui changerait ou apparaîtrait très clairement au moment où les impulsions se croisent dans le temps. Utiliser des phénomènes non linéaires s'avère très utile pour cela.

### B.2.1 Génération de plasma

Une première idée consiste à augmenter l'intensité de l'une des deux impulsions afin de créer un plasma dans l'air. Si la seconde impulsion arrive après la première, sa propagation va être fortement perturbée par la présence du plasma. Si au contraire elle arrive avant, sa propagation sera normale. En plaçant un écran après le foyer des faisceaux puis en déplaçant la platine, on peut observer l'apparition ou la disparition de cette distorsion, comme le montre la figure B.2. Sur cette figure, les deux faisceaux sont séparés spatialement en champ lointain dans la direction verticale (ils sont évidemment superposés en champ proche) car ils ne se propagent pas de manière colinéaire.

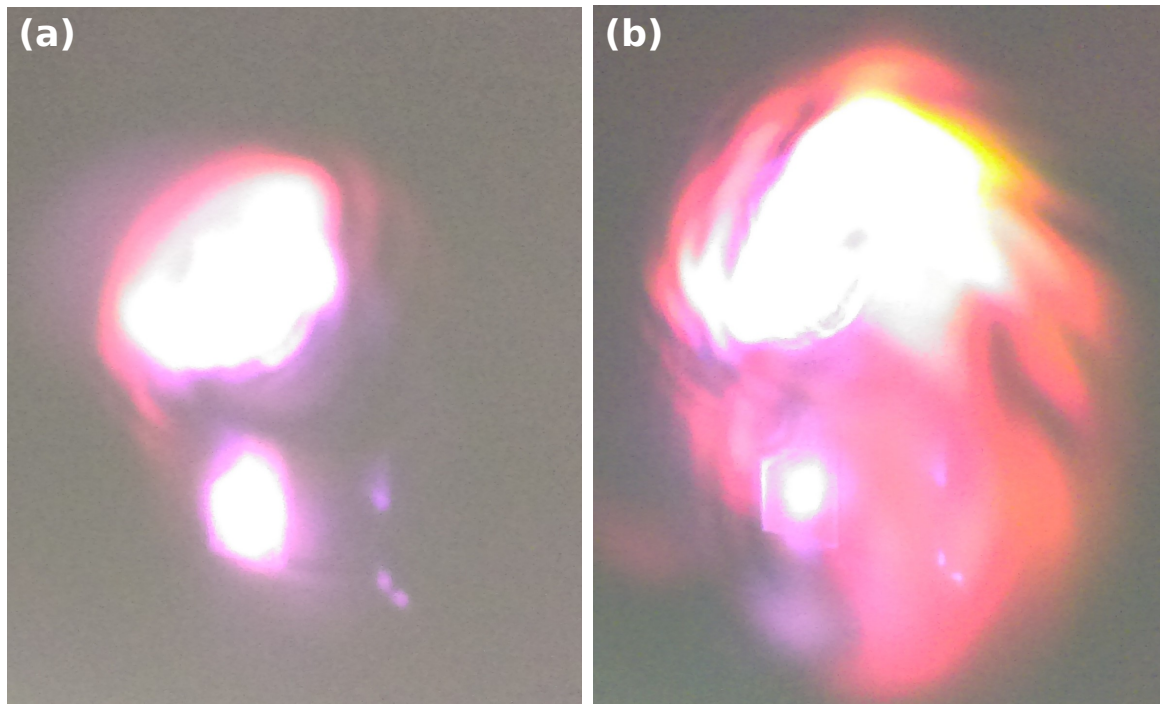


FIGURE B.2 – Image des deux faisceaux divergents lorsque l’impulsion qui génère le plasma arrive (a) après ou (b) avant la seconde impulsion.

Remarque : la génération d’un plasma dans l’air permet également d’optimiser la compression de l’impulsion qui le génère, en maximisant l’amplitude sonore du claquage créé dans l’air, de fréquence égale au taux de répétition du laser.

Cette technique a l’avantage de permettre une synchronisation d’impulsions de longueurs d’onde différentes, mais requiert qu’au moins une des deux impulsions soit suffisamment intense pour générer un plasma dans l’air.

### B.2.2 Différence ou somme de fréquences

Une dernière technique consiste à focaliser les deux impulsions dans un cristal non linéaire (en BBO par exemple) afin de générer une troisième impulsion, idéalement dans le domaine visible, par somme ou différence de fréquences selon les cas. Comme pour la technique précédente, les deux impulsions peuvent avoir des longueurs d’onde différentes, mais cette fois l’intensité requise est plus faible.

Cette technique est utilisée dans le chapitre 2 pour synchroniser les impulsions UV à 267 nm et IR à 800 nm (voir notamment la section 2.2.3) ainsi que pour mesurer leur corrélation croisée. Lorsque les deux impulsions sont temporellement superposées, un troisième faisceau à 400 nm apparaît, généré par différence de fréquence des impulsions UV et IR.

Cette technique a également été utilisée pour synchroniser l’impulsion laser à 800 nm avec celle générée par un amplificateur paramétrique optique (OPA), de longueur d’onde proche de 1200 nm. Cette fois, c’est le signal obtenu par somme de fréquences que l’on cherche à trouver, de longueur d’onde 480 nm.



De manière générale, même si la radiation créée de cette manière n'est visible que pendant la durée de corrélation croisée des deux impulsions, typiquement de 100 fs (soit une plage d'environ 15  $\mu\text{m}$  avec la platine de translation), elle est en générale suffisamment intense pour apparaître à notre œil comme un flash lumineux lorsque l'on scanne très rapidement la position de la platine sur une large gamme. Il est ainsi possible de déplacer la ligne à retard à une vitesse de l'ordre d'un millimètre par seconde. Dès qu'un flash lumineux apparaît, il suffit alors d'effectuer des allers-retours autour de sa position avec des intervalles de plus en plus petits.

La difficulté de cette technique réside en sa préparation, notamment l'optimisation de l'angle d'incidence des faisceaux sur le cristal non linéaire ainsi que le réglage de l'intensité des impulsions pour que chacune ne puisse générer de nouvelles longueurs d'onde seule. Parfois, il est également nécessaire de tourner la polarisation d'un des deux faisceaux. Cependant, une fois la préparation effectuée, cette technique est la plus rapide et probablement la plus universelle de toutes celles présentées ici.



## Extraction de la phase d'un signal harmonique

Cette annexe a pour but de montrer quelques aspects techniques liés à l'extraction d'une phase RABBIT, en particulier par Transformation de Fourier Discrète (DFT). L'extraction de la phase par DFT est d'abord décrite analytiquement, puis est illustrée au moyen d'exemples et comparée à des méthodes d'ajustement, au moyen de codes écrits en langage Python.

### C.1 Transformée de Fourier Discrète d'un signal harmonique

La définition de la DFT utilisée ici est celle proposée par le paquet Python numpy (DFT). Considérons un signal harmonique de pulsation  $\omega_0$  et phase  $\Phi_0$ , échantillonné par  $N$  points écartés de  $\delta t$  et indexés de 0 à  $N - 1$ . L'origine des temps est choisie à zéro, ce qui donne un vecteur de temps  $t$  de la forme :

$$t[k] \equiv t_k = k \delta t \quad (\text{C.1})$$

De manière générale, le signal temporel s'écrit sous la forme :

$$E_k = A_k \exp[i(\omega_0 k \delta t + \Phi_0)] + B_k \quad (\text{C.2})$$

On peut d'ores et déjà effectuer quelques simplifications.  $A_k$  et  $B_k$  ne dépendent pas du temps (donc de  $k$ ) et peuvent être écrits simplement  $A$  et  $B$ . De plus, on peut poser  $B = 0$  et garder à l'esprit qu'une valeur de  $B$  non nulle ajoute simplement une composante de fréquence nulle dans le domaine spectral. L'équation C.2 se ré-écrit donc :

$$E_k = A \exp[i(\omega_0 k \delta t + \Phi_0)] \quad (\text{C.3})$$

Le vecteur des fréquences  $f$  est composé de  $N$  points espacés de  $\frac{1}{N \delta t}$ . Il est important de noter que la DFT d'un signal quelconque est une fonction périodique dans l'espace des fréquences et de période  $F = \frac{1}{\delta t}$ . En conséquence, on observe la même contribution spectrale pour toutes les fréquences

$$f_{j,l} = \frac{j + lN}{N \delta t}, \quad l \in \mathbb{Z}$$

Selon la définition de la **DFT** utilisée ici, le vecteur  $f$  est centré sur 0 et va de  $-\frac{1}{2\delta t}$  à  $+\frac{1}{2\delta t}$  selon un ordre particulier. La  $j^{\text{e}}$  composante  $f_j$  du vecteur  $f$  s'écrit :

$$f_j = \begin{cases} \frac{j}{N\delta t} & \text{pour } j \leq \frac{N}{2} - 1 \text{ si } N \text{ pair, ou } j \leq \frac{N-1}{2} \text{ si } N \text{ impair} \\ \frac{j-N}{N\delta t} & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{C.4})$$

Écrit de manière plus compacte :

$$f_j = \begin{cases} \frac{j}{N\delta t} & \text{pour } j \leq \left\lfloor \frac{N-1}{2} \right\rfloor \\ \frac{j-N}{N\delta t} & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

Ainsi, le premier point est la fréquence nulle, puis se suivent les fréquences positives d'abord et négatives ensuite.

Toujours d'après la définition de la **DFT**, la  $j^{\text{e}}$  composante du vecteur  $\tilde{E}$ , transformée de Fourier du signal  $E$ , s'écrit :

$$\tilde{E}_j = \sum_{k=0}^{N-1} E_k \exp\left[\frac{-2i\pi k j}{N}\right] \quad (\text{C.6a})$$

$$= A \exp[i\Phi_0] \sum_{k=0}^{N-1} \exp\left[i\left(\omega_0 k \delta t - \frac{2\pi k j}{N}\right)\right]$$

$$= A \exp[i\Phi_0] \sum_{k=0}^{N-1} \exp\left[i k \left(\omega_0 \delta t - \frac{2\pi j}{N}\right)\right]$$

$$= A \exp[i\Phi_0] \frac{1 - \exp\left[iN\left(\omega_0 \delta t - \frac{2\pi j}{N}\right)\right]}{1 - \exp\left[i\left(\omega_0 \delta t - \frac{2\pi j}{N}\right)\right]}$$

$$= A \exp[i\Phi_0] \exp\left[\frac{i(N-1)}{2}\left(\omega_0 \delta t - \frac{2\pi j}{N}\right)\right] \frac{\sin\left[\frac{N}{2}\left(\omega_0 \delta t - \frac{2\pi j}{N}\right)\right]}{\sin\left[\frac{1}{2}\left(\omega_0 \delta t - \frac{2\pi j}{N}\right)\right]} \quad (\text{C.6b})$$

Posons  $\omega_0 = 2\pi f_0$  et  $\frac{j}{N\delta t} = f_j$ . En remarquant que

$$\frac{j}{N\delta t} = \frac{j-N}{N\delta t} + \frac{1}{\delta t}$$

et en exploitant la périodicité de  $\tilde{E}$ , l'équation **C.6b** s'écrit alors :

$$\tilde{E}_j = A \exp[i\Phi_0] \exp\left[i\pi\delta t(N-1)(f_0 - f_j)\right] \frac{\sin\left[N\pi\delta t(f_0 - f_j)\right]}{\sin\left[\pi\delta t(f_0 - f_j)\right]} \quad (\text{C.7})$$

D'après cette équation, on observe que  $\tilde{E}_j$  est maximal lorsque son dénominateur s'annule, à savoir :

$$\begin{aligned}\pi\delta t(f_0 - f_j) &= p\pi \quad (p \in \mathbb{Z}) \\ \iff f_j &= f_0 + \frac{p'}{\delta t} \quad (p' \in \mathbb{Z})\end{aligned}\tag{C.8}$$

On retrouve ici la périodicité de  $\frac{1}{\delta t}$  de  $\tilde{E}$  et dans le cas  $p' = 0$  le résultat attendu qui est que  $\tilde{E}$  est maximal lorsque  $f_j = f_0$ .

## C.2 Récupération de la phase

D'après l'équation C.7, la phase  $\Phi$  de  $\tilde{E}_j$  vaut :

$$\Phi = \arg(\tilde{E}_j) = \Phi_0 + \pi\delta t(N-1)(f_0 - f_j)\tag{C.9}$$

Si par chance  $f_0$  se trouve être l'une des  $f_j$ , la phase de  $\tilde{E}$  correspondante est bien  $\Phi_0$ , mais en général ce n'est pas le cas et l'on doit considérer la composante de fréquence la plus proche, à laquelle une correction doit être appliquée pour extraire  $\Phi_0$  :

$$\Phi_0 = \Phi - \pi\delta t(N-1)(f_0 - f_j)\tag{C.10}$$

soit :

$$\boxed{\Phi_0 = \Phi - \pi(N-1)\left(f_0\delta t - \frac{j}{N}\right)} \quad 0 \leq j \leq N-1\tag{C.11}$$

Pour estimer l'ampleur de la correction, posons  $f_0 = f_j(1 + \varepsilon) = \frac{j}{N\delta t}(1 + \varepsilon)$ . L'équation C.11 s'écrit alors :

$$\Phi_0 = \Phi - \pi(N-1)\frac{j\varepsilon}{N} \approx \Phi - \pi j\varepsilon\tag{C.12}$$

Prenons l'exemple d'une trace RABBIT constituée de  $N = 120$  pas temporels  $\delta t = 0,167$  fs (correspondant à des pas 25 nm sur une platine de translation) avec une longueur d'onde laser fondamentale de 800 nm. La composante fréquentielle à «  $2\omega_0$  » se trouve ici autour de  $j \approx N/8 \approx 14$ . Si l'on prend  $\varepsilon = 0,02$ , cela donnera

$$\Phi_0 \approx \Phi - 0,28\pi\tag{C.13}$$

qui est loin d'être négligeable.

## C.3 Cas du 0-padding

Le *0-padding* est une technique qui consiste à ajouter un certain nombre de zéros au signal existant pour augmenter artificiellement le nombre d'échantillons de  $N$  à  $n_{\text{pad}}$  et ainsi réduire l'espacement entre les points dans le domaine spectral. Autrement dit, c'est une technique d'interpolation dans le domaine spectral. On peut ajouter ces zéros de différentes manières : au

début, au milieu ou à la fin du signal original. La méthode présentée ici consiste à les placer après le signal, c'est à dire

$$E_k = \begin{cases} A \exp[i(\omega_0 k \delta t + \Phi_0)] & \text{si } k \leq N - 1 \\ 0 & \text{si } N \leq k \leq n_{\text{pad}} - 1 \end{cases}$$

Dans ce cas, d'après l'équation C.6,  $\tilde{E}$  s'écrit :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_j &= \sum_{k=0}^{n_{\text{pad}}-1} E_k \exp\left[\frac{-2i\pi k j}{n_{\text{pad}}}\right] \\ &= A \exp[i\Phi_0] \sum_{k=0}^{N-1} \exp\left[i\left(\omega_0 k \delta t - \frac{2\pi k j}{n_{\text{pad}}}\right)\right] \end{aligned} \quad (\text{C.14a})$$

On remarque que la seule différence avec le cas précédent est la présence de  $n_{\text{pad}}$ , noté en rouge, à la place de  $N$ . En conséquence, en suivant la même démarche que précédemment, la phase  $\Phi_0$  s'écrit :

$$\Phi_0 = \Phi - \pi(N-1) \left( f_0 \delta t - \frac{j}{n_{\text{pad}}} \right) \quad 0 \leq j \leq n_{\text{pad}} - 1 \quad (\text{C.15})$$

On constate alors qu'augmenter la valeur de  $n_{\text{pad}}$  permet *a priori* de réduire l'écart entre  $\Phi$  et  $\Phi_0$ .

## C.4 Illustration

### C.4.1 Signal brut

Pour illustrer ces résultats, un script écrit en langage Python a été implémenté. Les paramètres ont été choisis au plus près du cas d'une trace RABBIT réelle. On cherche alors à mesurer la phase d'oscillations à deux fois la fréquence laser. La pulsation laser est notée  $\omega_0$  et la fréquence  $f_0$  est donc égale à  $2\omega_0/2\pi$ . Le nombre de pas  $N$  est supposé pair dans tout ce qui suit, ce qui se traduit par

$$\left\lfloor \frac{N-1}{2} \right\rfloor = \frac{N}{2} - 1.$$

Les paramètres choisis sont : une longueur d'onde  $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega_0} = 800$  nm,  $\delta t = 0,167$  fs,  $N = 120$

et  $\Phi_0 = \frac{\pi}{2}$ . Sauf mentionné explicitement, ces paramètres resteront inchangés par la suite. En prenant une longueur d'onde fondamentale à 800 nm, la pulsation  $2\omega_0$  se trouve être l'une des pulsations échantillonnées. Dans ce cas, comme nous l'avons vu, il n'y a pas de correction à appliquer à la phase. Pour sortir de ce cas « idéal », un facteur 0,95 est artificiellement multiplié à la pulsation laser et donne une oscillation RABBIT à  $1,9\omega_0$ . La valeur de  $\varepsilon$  telle que définie plus haut vaut alors 0,018. La pulsation échantillonnée la plus proche vaut  $1,87\omega_0$ . On note que dans des traces RABBIT expérimentales, la pulsation des oscillations n'est jamais exactement  $2\omega_0$  non plus. Une raison pourrait être la platine de translation qui n'effectue pas des pas de 25 nm mais 25,5 nm par exemple.

La fonction signal utilisée est un cosinus d'amplitude 2,5 décalé de 2,5 par rapport à l'axe des abscisses, qui correspond à une oscillation idéale de contraste 1. La valeur 2,5 est arbitraire. Aucun bruit n'est ajouté. La fonction python `numpy.fft.fft` est utilisée pour réaliser la DFT. Amplitude et phase sont extraites, avec ou sans la correction de l'équation C.11, puis comparées sur la figure C.1.

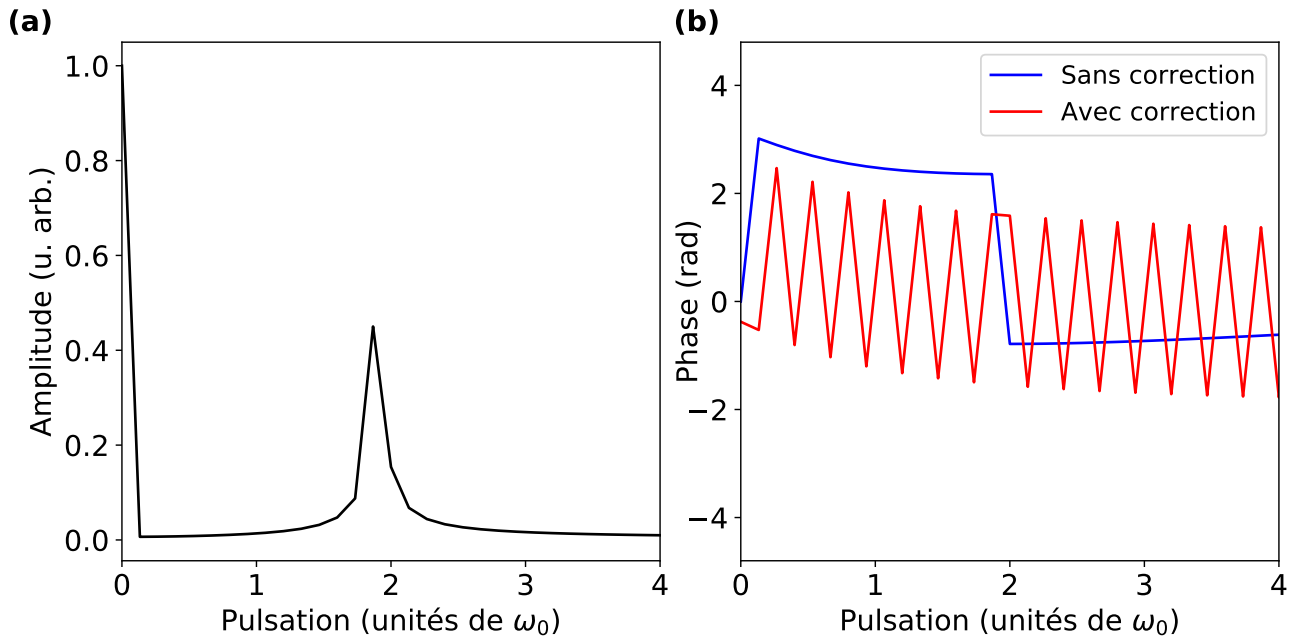


FIGURE C.1 – (a) Amplitude et (b) phase du signal décrit plus haut, avec (courbe rouge) et sans correction (courbe bleue) de phase. La phase à  $1,9\omega_0$  se trouve juste avant le saut de  $\pi$  visible sur la courbe bleue.

La phase extraite après correction vaut 1,578 rad contre 1,571 en théorie et la phase non corrigée vaut 2,357 rad, soit environ 0,78 rad trop haut. Ceci montre donc la pertinence de la correction de phase ainsi que la validité de l'équation C.11.

### C.4.2 Signal avec *0-padding*

Si l'on ajoute à présent du *0-padding* et que l'on fixe la valeur  $n_{\text{pad}} = 4096$ , on obtient les courbes de la figure C.2. Les rebonds observés sur la courbe d'amplitude (panneau (a)) sont un artefact introduit par le *0-padding* : ajouter des zéros au signal peut être considéré comme une multiplication par une fonction porte qui se traduit dans l'espace spectral par une convolution par une fonction sinus cardinal. Pour adoucir cette fonction porte dans le domaine temporel, le signal est en général multiplié par une fenêtre qui va l'annuler de manière plus lisse sur les bords et limiter les rebonds dans le domaine spectral.

La valeur  $f_j$  la plus proche de  $f_0$  vaut alors  $1,898\omega_0$  et l'on récupère une phase de 1,587 rad avec ou sans correction de phase. Ceci est une illustration de l'équation C.15 : pour une valeur de  $n_{\text{pad}}$  relativement importante, il existe une valeur  $f_j$  très proche de  $f_0$  pour laquelle la phase  $\Phi$  sera également très proche de  $\Phi_0$ .

Puisque la phase non corrigée est correcte également, on peut se demander à partir de quelle valeur de  $n_{\text{pad}}$  ceci est vérifié. La figure C.3 tente de répondre à cette question. Les phases



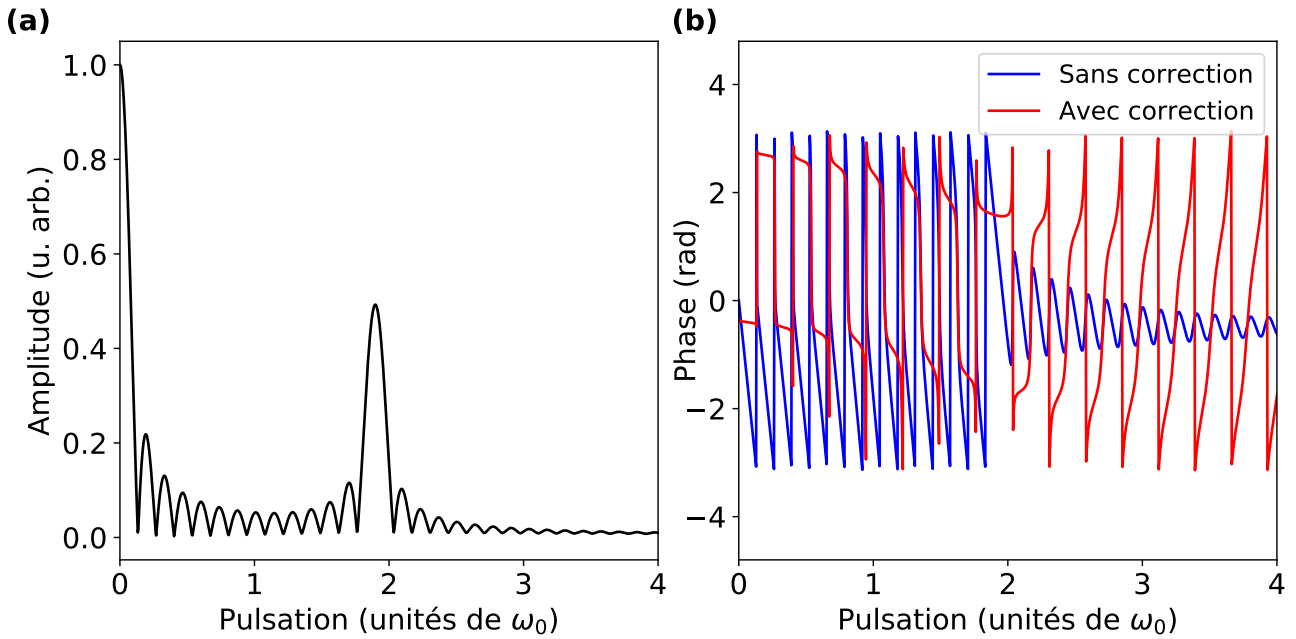


FIGURE C.2 – (a) Amplitude et (b) phase du signal auquel on a effectué du *0-padding*, avec (courbe rouge) et sans correction (courbe bleue) de phase.

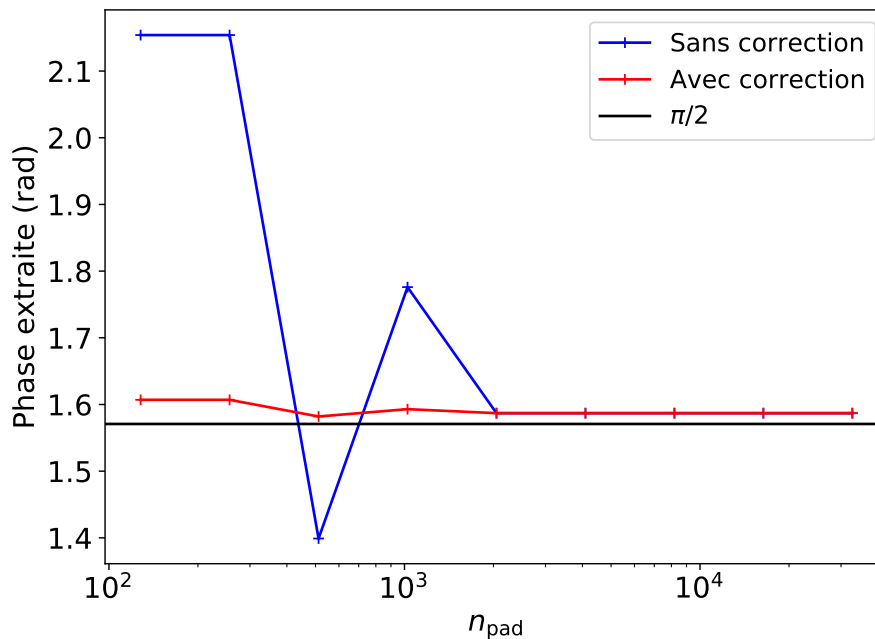


FIGURE C.3 – Évolution des phases non corrigées (courbe bleue) et corrigée en fonction de  $n_{\text{pad}}$ . La valeur théorique est représentée sous forme d'une ligne noire horizontale.

corrigées et non corrigées y sont tracées en fonction de  $n_{\text{pad}}$ , dont les valeurs ont été prises sous forme de puissance de 2 allant de  $2^7 = 128$  à  $2^{15} = 32768$ . Ceci permet une efficacité optimale de la fonction `numpy.fft.fft`. On constate que la phase non corrigée devient identique à celle corrigée à partir de  $n_{\text{pad}} = 2048$ .

## C.5 Comparaison des différentes techniques de mesures de phase

Une comparaison des différentes techniques de mesure de phase est à présent effectuée pour plusieurs valeurs de phases théoriques. Les techniques sont :

- DFT avec *0-padding* ( $n_{\text{pad}} = 2048$ ) et correction de la phase, bien que facultative ici ;
- ajustement à trois paramètres : amplitude, phase et décalage vertical, la fréquence étant déterminée par la technique précédente ;
- ajustement à quatre paramètres : amplitude, phase, décalage vertical et fréquence.

Pour les ajustements, c'est la fonction Python `scipy.optimize.curve_fit` qui a été utilisée, en ne donnant aucune contrainte. D'après la définition de la fonction `curve_fit`, la technique de moindres carrés alors utilisée est Levenberg-Marquardt. Dans le cas spécifique de l'ajustement à quatre paramètres, un *guess* initial est donné pour la fréquence, de valeur celle trouvée par DFT avec *0-padding*.

Le résultat de cette comparaison est montré sur la figure C.4 où est tracé l'écart entre phase extraite et phase attendue, noté  $\Delta\Phi$ , en fonction de la phase attendue  $\Phi_0$ .

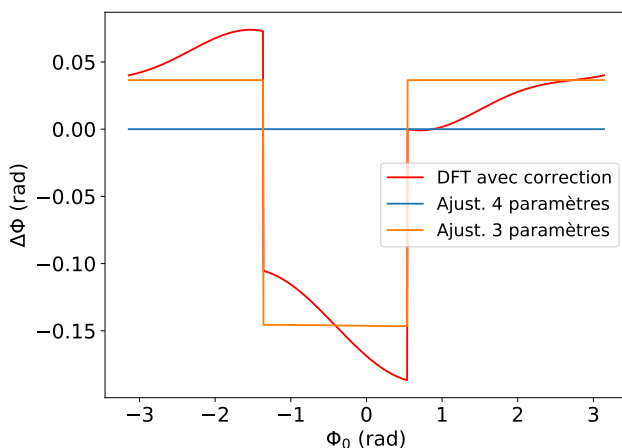


FIGURE C.4 – Différence  $\Delta\Phi$  entre phase extraite  $\Phi$  et phase attendue  $\Phi_0$  pour différentes techniques. La pulsation est ici de  $1,9\omega_0$  et  $n_{\text{pad}} = 2048$ .

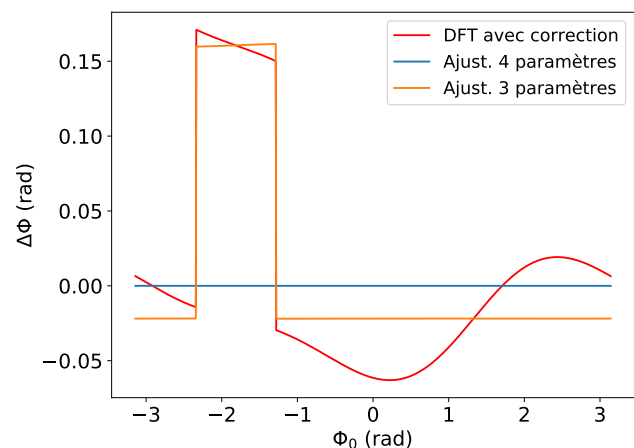


FIGURE C.5 – Différence  $\Delta\Phi$  entre phase extraite  $\Phi$  et phase attendue  $\Phi_0$  pour différentes techniques. La pulsation est ici de  $1,96\omega_0$  et  $n_{\text{pad}} = 2048$ .

Tout d'abord, on observe que c'est l'ajustement à quatre paramètres qui permet de récupérer au mieux la phase. Les courbes qui lui sont associées sur cette figure sont confondues avec l'axe  $y = 0$ . L'interprétation que l'on peut donner est la suivante : dès lors que la fréquence des oscillations que l'on évalue s'éloigne un tant soit peu de la fréquence réelle, une erreur visible est introduite dans la phase. Dans le cas du *0-padding*, on s'approche au plus près de la fréquence réelle mais il y a toujours une limite liée à l'échantillonnage. En revanche, lors de l'ajustement à quatre paramètres, le paramètre fréquence peut s'approcher encore davantage de la fréquence réelle voire l'égaliser, comme c'est le cas dans cet exemple, ce qui minimise voire annule l'erreur sur la phase.

On constate que l'ajustement à trois paramètres semble en moyenne équivalent à une mesure de phase par DFT. Dans les deux cas, une erreur systématique apparaît, variant avec  $\Phi_0$ .

En changeant la fréquence  $f_0$ , l'ajustement à quatre paramètres se comporte de la même manière : la grandeur  $\Delta\Phi$  est nulle ou quasi-nulle, mais les autres techniques donnent des erreurs différentes pour une valeur donnée de  $\Phi_0$ . C'est ce que montre la figure C.5 où cette fois la pulsation est de  $1,96\omega_0$  au lieu de  $1,9\omega_0$ .

## C.6 Bruit et barres d'erreur

L'objectif est ici de tester la robustesse des techniques comparées plus haut lorsque l'on ajoute du bruit au signal, pour se rapprocher davantage des conditions expérimentales et également essayer d'avoir une estimation des erreurs sur les mesures.

On ajoute du bruit blanc gaussien, de moyenne nulle et d'écart-type  $\sigma$ , puis l'on étudie l'évolution de la phase extraite en fonction du rapport signal sur bruit (SNR pour *Signal to Noise Ratio* en anglais). La figure C.6 montre l'allure typique du signal temporel obtenu.

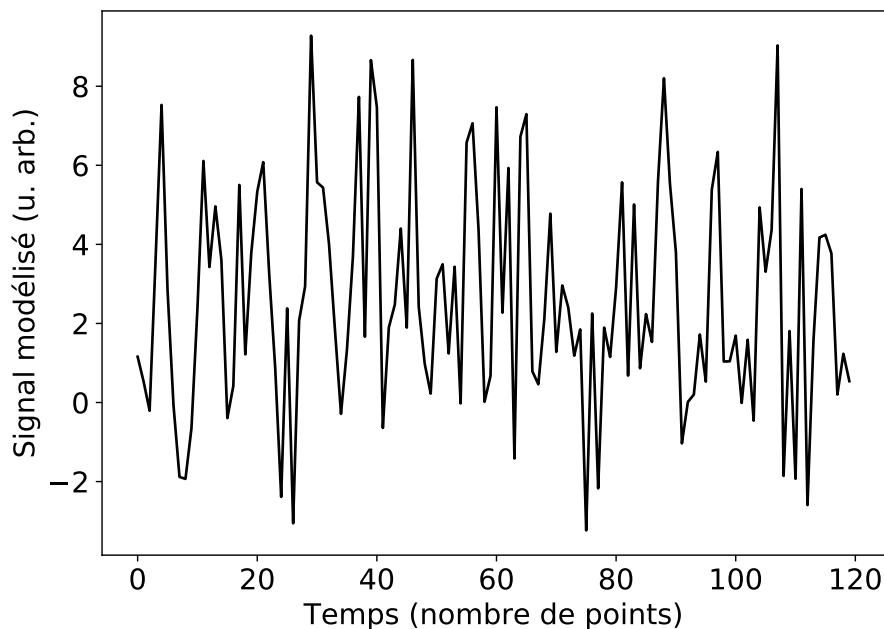


FIGURE C.6 – Signal temporel avec ajout de bruit blanc gaussien (SNR = 0,5).

Par définition, le SNR est le rapport de la puissance moyenne du signal par celle du bruit, la puissance moyenne d'un signal  $E(t)$  s'exprimant comme la moyenne temporelle de  $|E(t)|^2$ . En pratique, il n'est pas possible de découpler parfaitement le bruit du signal par conséquent un SNR calculé de cette manière ne peut être obtenu expérimentalement. Pour s'en approcher, une astuce consiste à passer dans le domaine spectral et à comparer l'amplitude du pic à  $2\omega$  avec l'amplitude du bruit à fréquence élevée (où aucun signal n'est *a priori* attendu). Dans ce qui suit, le SNR est calculé de cette manière :

$$\text{SNR} \approx \frac{|\tilde{E}_{j_0}|}{\sqrt{4 \sum_{j=[n/4]}^{n/2-1} |\tilde{E}_j|^2}} \quad (\text{C.16})$$

avec  $n = \max(N, n_{\text{pad}})$  le nombre de points et  $j_0$  l'indice du pic à «  $2\omega_0$  ». Les bornes de la somme sont arbitraires, l'idéal étant de sommer sur tout ce qui n'est pas du signal. Comme on ne prend qu'un quart du signal spectral, un facteur 4 est ajouté au dénominateur.

De manière équivalente, il est également possible d'effectuer une moyenne spectrale du bruit au dénominateur puis de multiplier par  $n$ .

Dans ce qui suit, l'estimation de  $f_0$  nécessaire aux ajustements est effectuée avec *0-padding* ( $n_{\text{pad}} = 2048$ ) et aucun *0-padding* n'est appliqué pour extraire les phases par DFT. Cela permet de limiter les artefacts venant perturber l'évaluation du SNR. Une illustration du signal généré et de la phase mesurée est donnée figure C.7 avec un SNR d'environ 0,5.

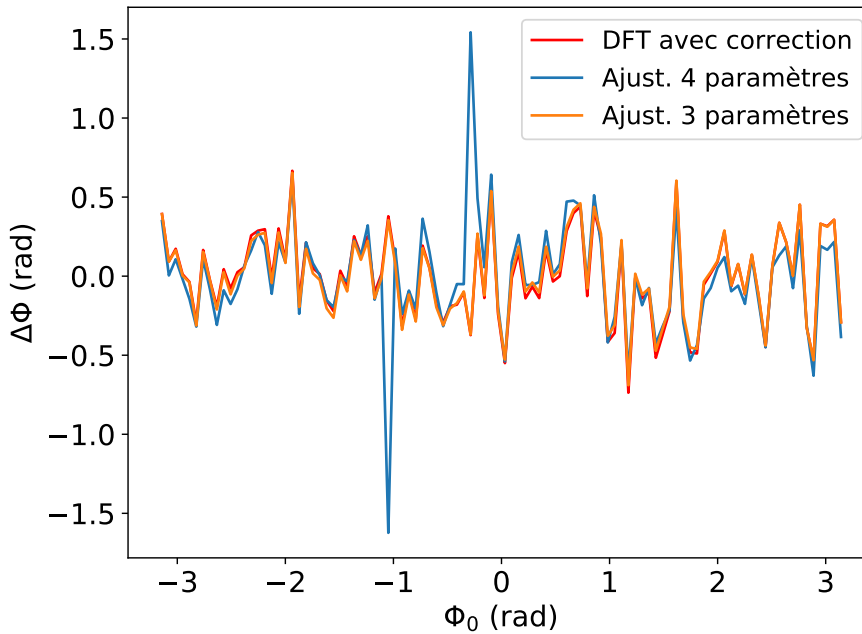


FIGURE C.7 – Différence  $\Delta\Phi$  entre phase extraite  $\Phi$  et phase attendue  $\Phi_0$  pour différentes techniques. La pulsation est ici de  $1,9\omega_0$  et  $n_{\text{pad}} = 2048$ . Le vecteur  $\Phi_0$  est ici échantillonné sur 100 points seulement par souci de lisibilité.

Comme précédemment, un scan de la phase initiale  $\Phi_0$  est effectué, en ajoutant cette fois du bruit blanc à chaque pas. Le bruit n'est *stricto sensu* pas le même d'une phase initiale à l'autre et permet d'effectuer une certaine statistique sur  $\Delta\Phi$ . La phase est échantillonnée de  $-\pi$  à  $\pi$  avec 10 000 points.

La comparaison des différentes techniques est effectuée sur la figure C.8. Pour chaque technique, une courbe  $\Delta\Phi = f(\Phi_0)$  est obtenue. De ces courbes sont extraits une valeur moyenne et un écart-type. Cet écart-type, appelé ici « erreur », est ensuite tracé en fonction du SNR. La valeur moyenne de  $\Delta\Phi$  (non montrée ici) est très proche de zéro pour les trois méthodes de récupération de la phase.

Dans le cas des ajustements, ces écart-types sont comparés à ceux fournis par la fonction `curve_fit` et également tracés sur la figure C.8 avec l'annotation « covariance » avec des barres d'erreurs correspondant à la dispersion (écart-types) des valeurs renvoyées par la fonction pour chaque valeur de  $\Phi_0$ . Par ailleurs, le SNR peut être re-calculé pour chaque valeur de  $\Phi_0$  et la dispersion des valeurs est représentée par les barres d'erreur horizontales.

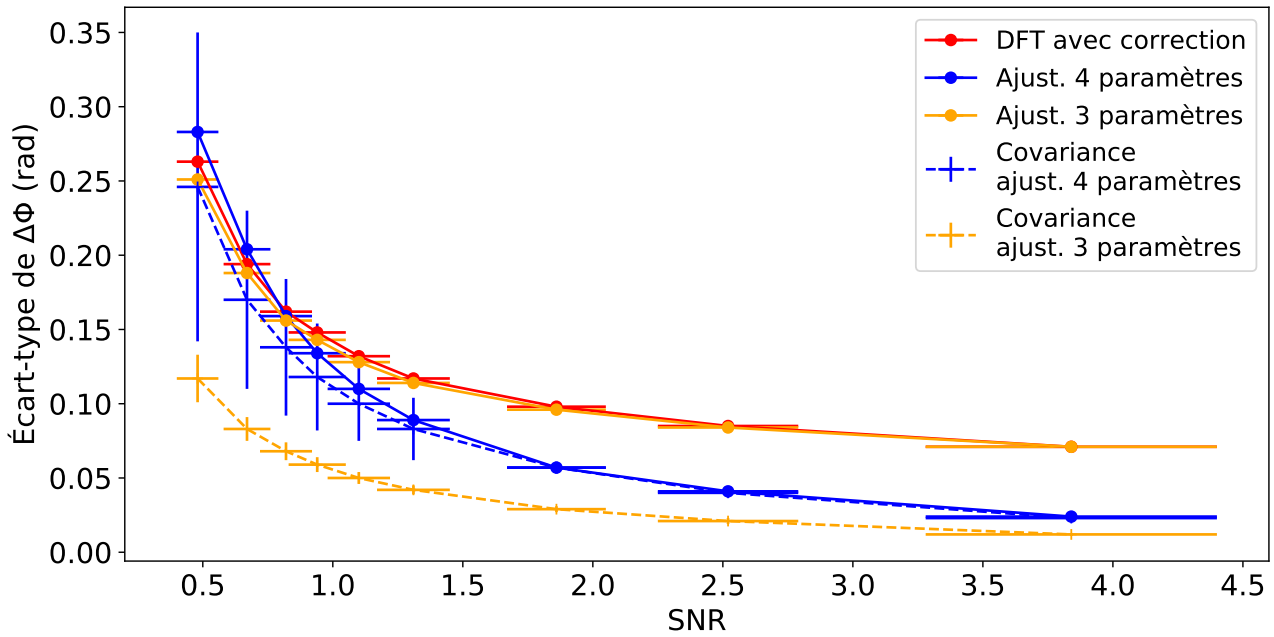


FIGURE C.8 – Erreur sur la phase mesurée par différentes techniques.

On constate d'abord que les techniques de DFT avec correction de phase et ajustement à trois paramètres donnent des erreurs similaires, comme dans le cas sans bruit ajouté. L'erreur fournie par la fonction d'ajustement (courbe orange pointillée) semble cependant sous estimée.

Dans le cas d'un ajustement à quatre paramètres, l'erreur fournie par la fonction d'ajustement est comparable à celle évaluée statistiquement (courbes bleues).

On observe qu'à faible SNR, l'ajustement à quatre paramètres donne l'erreur la plus grande. Ceci est probablement dû à l'apparition occasionnelle de points aberrants comme on peut le voir sur la figure C.7.

## C.7 Conclusion

Dans cette annexe ont été comparées trois méthodes d'extraction de phase :

- par DFT avec ou sans *0-padding*;
- par ajustement à trois paramètres;
- par ajustement à quatre paramètres.

L'ajustement à quatre paramètres semble le plus performant, mais il requiert de connaître dès le départ, assez précisément, la fréquence des oscillations dont on veut extraire la phase. Ceci implique d'effectuer au préalable une DFT qui est d'ailleurs également nécessaire à l'ajustement à trois paramètres. Puisque les trois méthodes requièrent d'effectuer une DFT, c'est la méthode d'extraction de phase par DFT qui est *a priori* la plus légère, mais pour que la phase extraite soit correcte, il est nécessaire d'effectuer une correction ou d'appliquer préalablement du *0-padding* au signal brut.

---

## Remerciements

Pour commencer, je souhaiterais remercier Valérie Blanchet et Franck Lépine pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi que les autres membres de mon jury : Stefan Haessler, Danielle Dowek et Sophie Kazamias. Merci à tous pour vos retours très positifs, vos remarques très justes et vos questions très pertinentes.

Ensuite, je tiens à remercier ceux qui ont encadré mon travail de thèse, sans qui ce dernier n'aurait jamais pu aboutir à la forme présentée ici. En premier lieu je remercie chaleureusement mon directeur de thèse, Pascal Salières, pour m'avoir d'abord accueilli au laboratoire, puis guidé tout au long de ces trois années avec rigueur et bienveillance. Ensuite, je remercie Lionel Poisson pour m'avoir encadré pour la construction du spectromètre VMI et consacré beaucoup de temps, alors que rien ne l'y obligeait. Enfin, je remercie Thierry Ruchon, mon « encadrant de thèse à 20 % », pour son aide ponctuelle mais particulièrement précieuse, basée sur sa grande expérience de terrain.

Sur ATTOLab, j'ai pu travailler directement avec d'autres doctorants, postdoctorants ou autres que je souhaite saluer. D'abord Lou Barreau qui la première m'a présenté l'expérience et m'est très vite apparue comme une référence, de par son savoir et sa détermination, Margherita Turconi qui m'a initié avec bienveillance aux scripts Python et à l'alignement d'un OPA, Antonin qui m'a montré les puissantes propriétés de la transformation de Fourier et initié aux techniques expérimentales *quick and dirty*. Je remercie également Christina Alexandridi, avec qui j'ai travaillé en duo au début de ma thèse.

Par la suite, renouvellement des non-permanents oblige, j'ai été amené à travailler avec Alice Autuori et Mariusz Lejman, que je remercie chaleureusement et sans qui ma thèse n'aurait pas été la même. Merci Alice pour ta grande diplomatie, ton calme, ton soutien et pour avoir supporté mes (nombreux) grommellements au labo ou ailleurs. Merci Mariusz pour ton appui expérimental et ta minutie, particulièrement précieuse pour faire de la science attoseconde.

Je tiens également à remercier Guillaume Gallician et Lucie Maeder. Nos interactions furent moins fréquentes mais tout aussi agréables. Merci par ailleurs à David Bresteau, Mekha Vimal, Martin Luttmann, Anna Golinelli, Romain Généaux et Céline Chappuis mais aussi Shatha Kaasamani, Viktoria Nefedova, Sven Froehlich, David Gauthier et Dominik Franz pour nos échanges très enrichissants.

Sur ATTOLab, nous avons eu la chance de disposer d'un laser performant, sans même avoir à nous en occuper. Ceci a été possible grâce à Jean-François Hergott, Olivier Tcherbakoff et Fabien Lepetit que je remercie chaleureusement. Par ailleurs, pour mettre en place la ligne à  $3\omega$  sur ATTOLab, j'ai également interagi avec Olivier Gobert qui m'a apporté un soutien essentiel. Qu'il en soit remercié. À cette occasion je remercie également Delphine Guillaumet.

Même avec un laser performant et des chercheurs de qualité pour faire fonctionner les expériences, les installations ne pourraient se passer du support des techniciens qui y travaillent. Je remercie Marc Billon pour son dynamisme, Christophe Pothier sans qui les plans du VMIS n'auraient jamais été dessinés, Sylvain Foucquart et André Fillon de l'atelier de mécanique, Gilles Le Chevalier et Ismaël Vadillo-Torre pour l'électronique et Georges Vigneron à la sécurité.

J'adresse des remerciements particuliers à Pascal D'Oliveira pour les fréquentes interactions que nous avons eues, en particulier sur le chemin Bures-sur-Yvette/Saclay qu'il m'a fait découvrir et que nous empruntons ensemble assez souvent. J'exprime par ailleurs ma reconnaissance envers Sylvie Jubera, « Webmestre » au LIDYL, en particulier pour son aide précieuse dans la préparation de ma soutenance en visioconférence totale, imposée par la situation sanitaire.

Je souhaiterais également adresser mes remerciements au personnel administratif qui m'a accompagné au cours de ces trois années. D'abord Philippe Martin m'ayant officiellement accueilli au LIDYL, puis Caroline Lebé et Véronique Géreczy du secrétariat et tout spécialement Éric Quemper aux achats. Du côté de l'école doctorale, je remercie chaleureusement les secrétaires Nathalie Schwart et Nadia Chapiteau, ainsi que le directeur adjoint Jacques Robert. Enfin, côté université, j'adresse de sincères remerciements à Vanessa Delaisse, aux ressources humaines, pour nos échanges constants tout au long de mon contrat doctoral.

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration avec plusieurs groupes de recherche que je tiens à saluer. En premier l'équipe de Marc Simon pour la « manip  $\text{CH}_3\text{I}$  », avec Tatiana Marchenko, Loïc Journal, Oksana Travnikova et Pascal Lablanquie. Un grand merci à Jérôme Palaudoux et Francis Penent, ainsi qu'à Denis Cubaynes (de l'ISMO) pour leur appui constant au cours des expériences et pour leur aide précieuse lors de l'optimisation et le réglage du MBES. J'en profite pour remercier également les collègues théoriciens du LCPMR : Antoine Desrier, Basile Würmser, Jérémie Caillat et Richard Taïeb.

Dans le cadre d'autres campagnes d'expériences, j'ai également pu travailler avec les expérimentateurs de l'université de Lund (Suède) que je tiens à remercier. En particulier David Busto, Shiyang Zhong, Matthieu Gisselbrecht et bien sûr Anne L'Huillier. Un grand merci également aux théoriciens Jan Marcus Dahlström et Eva Lindroth.

Pour finir, j'aimerais remercier ma famille pour son soutien sans failles, sans lequel mes nerfs n'auraient probablement pas survécu. J'ajoute des remerciements spéciaux à mes parents qui ont relu mon manuscrit, sans rien y comprendre, et y ont décelé des fautes d'orthographe, de syntaxe ou de typographie qui m'avaient échappé.



---

## Bibliographie

- Abbati, I., Braicovich, L., Rossi, G., Lindau, I., del Pennino, U. et Nannarone, S. (1983). Solid-State Effects on the Valence-Band 4d-Photoionization Cross Sections at the Cooper Minimum, *Phys. Rev. Lett.*, 50, 1799–1802. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.50.1799>. Cité page 90
- Agostini, P., Fabre, F., Mainfray, G., Petite, G. et Rahman, N. K. (1979). Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms, *Phys. Rev. Lett.*, 42, 1127–1130. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.42.1127>. Cité page 8
- Alexandridi, C.-A. Attosecond spectroscopy : study of the photoionization dynamics of atomic gases close to resonances. Theses, Université Paris-Saclay, (2018). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02303047>. Cité pages 82, 94, 99, et 100
- Amusia, M. Y. *Atomic Photoeffect*. Plenum, New York, 1990. Cité page 107
- Amusia, M., Ivanov, V., Cherepkov, N. et Chernysheva, L. (1972). Interference effects in photoionization of noble gas atoms outer s-subshells, *Physics Letters A*, 40(5), 361 – 362. ISSN 0375-9601. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960172905312>. Cité pages 90 et 95
- Amus'ya, M. Y. et Ivanov, V. K. (1987). Intershell interaction in atoms, *Soviet Physics Uspekhi*, 30(6), 449–474. <https://doi.org/10.1070/pu1987v030n06abeh002850>. Cité page 95
- Aseyev, S. A., Ni, Y., Frasiniski, L. J., Muller, H. G. et Vrakking, M. J. J. (2003). Attosecond Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 223902. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.223902>. Cité page 86
- Ashfold, M. N. R., Nahler, N. H., Orr-Ewing, A. J., Vieuxmaire, O. P. J., Toomes, R. L., Kitsopoulos, T. N., Garcia, I. A., Chestakov, D. A., Wu, S. M. et Parker, D. H. (2006). Imaging the dynamics of gas phase reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 26–53. <http://dx.doi.org/10.1039/B509304J>. Cité page 133
- Attar, A. R., Bhattacharjee, A. et Leone, S. R. (2015). Direct Observation of the Transition-State Region in the Photodissociation of CH<sub>3</sub>I by Femtosecond Extreme Ultraviolet Transient Absorption Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(24), 5072–5077. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02489>. PMID : 26636176. Cité pages 41, 71, et 179
- ATTOLab. Site web de la plateforme ATTOLab. <http://attolab.fr/>. Consulté le 26/06/2020. Cité page 24
- Auger, P. (1923). Sur les rayons  $\beta$  secondaires produits dans un gaz par des rayons X, *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris*, 177, 169–171. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3130n?rk=42918;4>. Cité page 8
- Auger, P. (1925). Sur l'effet photoélectrique composé, *Journal de Physique et le Radium*, 6(6), 205–208. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:0192500606020500>. Cité page 8
- Azoury, D., Kneller, O., Rozen, S., Bruner, B. D., Clergerie, A., Mairesse, Y., Fabre, B., Pons, B., Dudovich, N. et Krüger, M. (2019). Electronic wavefunctions probed by all-optical attosecond interferometry, *Nature Photonics*, 13, 54–59. <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0303-4>. Cité page 97
- Baguenard, B., Wills, J. B., Pagliarulo, F., Lépine, F., Climen, B., Barbaire, M., Clavier, C., Lebeault, M. A. et Bordas, C. (2004). Velocity-map imaging electron spectrometer with time resolution, *Review of Scientific Instruments*, 75(2), 324–328. <https://doi.org/10.1063/1.1642749>. Cité page 127

- Balcou, P., Salières, P., L'Huillier, A. et Lewenstein, M. (1997). Generalized phase-matching conditions for high harmonics : The role of field-gradient forces, *Phys. Rev. A*, 55, 3204–3210. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.55.3204>.  
Cité page 20
- Banerjee, S., Deshmukh, P. C., Dolmatov, V. K., Manson, S. T. et Kheifets, A. S. (2019). Strong dependence of photoionization time delay on energy and angle in the neighborhood of Fano resonances, *Phys. Rev. A*, 99, 013416. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.99.013416>.  
Cité pages 83 et 116
- Barreau, L., Petersson, C. L. M., Klinker, M., Camper, A., Marante, C., Gorman, T., Kiesewetter, D., Argenti, L., Agostini, P., González-Vázquez, J., Salières, P., DiMauro, L. F. et Martín, F. (2019). Disentangling Spectral Phases of Interfering Autoionizing States from Attosecond Interferometric Measurements, *Phys. Rev. Lett.*, 122, 253203. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.253203>.  
Cité pages 74 et 82
- Barreau, L. Étude de dynamiques de photoionisation résonante à l'aide d'impulsions attosecondes. Theses, Université Paris Saclay (COmUE), (2017). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01686442>.  
Cité page 82
- Bates, D. R. (1947). The quantal calculation of the photoionization cross-section of atomic potassium, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 188, 350–357. <https://doi.org/10.1098/rspa.1947.0013>.  
Cité page 89
- Beaulieu, S., Comby, A., Clergerie, A., Caillat, J., Descamps, D., Dudovich, N., Fabre, B., Généaux, R., Légaré, F., Petit, S., Pons, B., Porat, G., Ruchon, T., Taïeb, R., Blanchet, V. et Mairesse, Y. (2017). Attosecond-resolved photoionization of chiral molecules, *Science*, 358(6368), 1288–1294. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/358/6368/1288>.  
Cité pages 74 et 86
- Becker, U., Langer, B., Kerkhoff, H. G., Kupsch, M., Szostak, D., Wehlitz, R., Heimann, P. A., Liu, S. H., Lindle, D. W., Ferrett, T. A. et Shirley, D. A. (1988). Observation of many new argon valence satellites near threshold, *Phys. Rev. Lett.*, 60, 1490–1493. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.60.1490>.  
Cité pages 95 et 96
- Becker, W., Grasbon, F., Kopold, R., Milošević, D. B., Paulus, G. G. et Walther, H. Above-Threshold Ionization : From Classical Features to Quantum Effects. volume 48 of *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*, pages 35–98. Academic Press, (2002). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1049250X02800064>.  
Cité page 15
- Becker, W., Goreslavski, S. P., Milošević, D. B. et Paulus, G. G. (2018). The plateau in above-threshold ionization : the keystone of rescattering physics, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 51(16), 162002. <https://doi.org/10.1088/2F1361-6455%2Faad150>.  
Cité page 16
- Beutler, H. (1935). 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(3), 177–196. ISSN 0044-3328. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01365116>.  
Cité pages 8 et 74
- Bordas, C., Paulig, F., Helm, H. et Huestis, D. L. (1996). Photoelectron imaging spectrometry : Principle and inversion method, *Review of Scientific Instruments*, 67(6), 2257–2268. <https://doi.org/10.1063/1.1147044>.  
Cité page 125
- Bourassin-Bouchet, C. et Couprie, M.-E. (2015). Partially coherent ultrafast spectrography, *Nature Communications*, 6, 6465. <https://doi.org/10.1038/ncomms7465>.  
Cité page 181
- Bourassin-Bouchet, C., Barreau, L., Gruson, V., Hergott, J.-F., Quéré, F., Salières, P. et Ruchon, T. (2020). Quantifying Decoherence in Attosecond Metrology, *Phys. Rev. X*, 10, 031048. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.10.031048>.  
Cité page 181
- Böwering, N., Lischke, T., Schmidtke, B., Müller, N., Khalil, T. et Heinzmann, U. (2001). Asymmetry in Photoelectron Emission from Chiral Molecules Induced by Circularly Polarized Light, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 1187–1190. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.86.1187>.  
Cité page 116
- Brauße, F., Goldsztejn, G., Amini, K., Boll, R., Bari, S., Bomme, C., Brouard, M., Burt, M., de Miranda, B. C., Düsterer, S., Erk, B., Géléoc, M., Généaux, R., Gentleman, A. S., Guillemin, R., Ismail, I., Johnsson, P., Journal, L., Kierspel, T., Köckert, H., Küpper, J., Lablanquie, P., Lahl, J., Lee, J. W. L., Mackenzie, S. R., Maclot, S., Manschwetus, B., Mereshchenko, A. S., Mullins, T., Olshin, P. K., Palaudoux, J., Patchkovskii, S., Penent, F., Piancastelli, M. N., Rompotis, D., Ruchon, T., Rudenko, A., Savelyev, E., Schirmel, N., Techert, S., Travnikova, O., Trippel, S., Underwood, J. G., Vallance, C., Wiese, J., Simon, M., Holland, D. M. P., Marchenko, T., Rouzée, A. et Rolles, D. (2018). Time-resolved inner-shell photoelectron spectroscopy : From a bound molecule to an isolated atom, *Phys. Rev. A*, 97, 043429. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.97.043429>. Cité pages 41, 50, 51, 71, et 179

- Bray, A. W., Naseem, F. et Kheifets, A. S. (2018). Simulation of angular-resolved RABBITT measurements in noble-gas atoms, *Phys. Rev. A*, 97, 063404. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.97.063404>. Cité page 97
- Busto, D., Barreau, L., Isinger, M., Turconi, M., Alexandridi, C., Harth, A., Zhong, S., Squibb, R. J., Kroon, D., Plogmaker, S., Miranda, M., Jiménez-Galán, Á., Argenti, L., Arnold, C. L., Feifel, R., Martín, F., Gisselbrecht, M., L'Huillier, A. et Salières, P. (2018). Time–frequency representation of autoionization dynamics in helium, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 51(4), 044002. <https://doi.org/10.1088%2F1361-6455%2Faa057>. Cité pages 74, 80, et 82
- Busto, D., Vinbladh, J., Zhong, S., Isinger, M., Nandi, S., Maclot, S., Johnsson, P., Gisselbrecht, M., L'Huillier, A., Lindroth, E. et Dahlström, J. M. (2019). Fano's Propensity Rule in Angle-Resolved Attosecond Pump-Probe Photoionization, *Phys. Rev. Lett.*, 123, 133201. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.133201>. Cité pages 86, 164, 165, 167, 168, 170, 176, et 180
- Calegari, F., Ayuso, D., Trabattoni, A., Belshaw, L., De Camillis, S., Anumula, S., Frassetto, F., Poletto, L., Palacios, A., Decleva, P., Greenwood, J. B., Martín, F. et Nisoli, M. (2014). Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses, *Science*, 346(6207), 336–339. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/346/6207/336>. Cité pages 9 et 181
- Carlson, T. A., Krause, M. O., Grimm, F. A., Keller, P. et Taylor, J. W. (1982). Angle-resolved photoelectron spectroscopy of CCl<sub>4</sub> : The Cooper minimum in molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 77(11), 5340–5347. <https://doi.org/10.1063/1.443782>. Cité page 90
- Carlson, T. A., Fahlman, A., Krause, M. O., Whitley, T. A. et Grimm, F. A. (1984). Systematic investigation of the Cooper minimum for the hydrogen halides, *The Journal of Chemical Physics*, 81(12), 5389–5394. <https://doi.org/10.1063/1.447683>. Cité page 90
- Carlson, T. A., Krause, M. O., Svensson, W. A., Gerard, P., Grimm, F. A., Whitley, T. A. et Pullen, B. P. (1986). Photoelectron dynamics of the cooper minimum in free molecules, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 2, 309–318. <https://doi.org/10.1007/BF01426235>. Cité pages 92 et 93
- Carroll, T. X., Bozek, J. D., Kukk, E., Myrseth, V., Sæthre, L. J., Thomas, T. D. et Wiesner, K. (2002). Xenon N<sub>4,5</sub>OO Auger spectrum – a useful calibration source, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 125(2), 127–132. ISSN 0368-2048. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204802001342>. Cité page 53
- Catalogue Hamamatsu. *MCP (MicroChannel Plate) and MCP assembly*. [https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/MCP\\_TMCP0002E.pdf](https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/MCP_TMCP0002E.pdf). Consulté le 09/07/2018. Cité page 123
- Cattaneo, L., Vos, J., Lucchini, M., Gallmann, L., Cirelli, C. et Keller, U. (2016). Comparison of attosecond streaking and RABBITT, *Opt. Express*, 24(25), 29060–29076. <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-24-25-29060>. Cité page 106
- Cattaneo, L., Vos, J., Bello, R. Y., Palacios, A., Heuser, S., Pedrelli, L., Lucchini, M., Cirelli, C., Martín, F. et Keller, U. (2018). Attosecond coupled electron and nuclear dynamics in dissociative ionization of H<sub>2</sub>, *Nature Physics*, 14, 733–738. ISSN 1745-2481. <https://doi.org/10.1038/s41567-018-0103-2>. Cité page 86
- Cavaliere, A. L., Müller, N., Uphues, T., Yakovlev, V. S., Baltuška, A., Horvath, B., Schmidt, B., Blümel, L., Holzwarth, R., Hendel, S., Drescher, M., Kleineberg, U., Echenique, P. M., Kienberger, R., Krausz, F. et Heinzmann, U. (2007). Attosecond spectroscopy in condensed matter, *Nature*, 449(7165), 1029. <https://doi.org/10.1038/nature06229>. Cité pages 9 et 74
- Chandler, D. W. et Houston, P. L. (1987). Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization, *The Journal of Chemical Physics*, 87(2), 1445–1447. <https://doi.org/10.1063/1.453276>. Cité pages 8, 41, et 117
- Cirelli, C., Marante, C., Heuser, S., Petersson, C. L. M., Jiménez-Galán, Á., Argenti, L., Zhong, S., Busto, D., Isinger, M., Nandi, S., Maclot, S., Rading, L., Johnsson, P., Gisselbrecht, M., Lucchini, M., Gallmann, L., Dahlström, J. M., Lindroth, E., L'Huillier, A., Martín, F. et Keller, U. (2018). Anisotropic photoemission time delays close to a Fano resonance, *Nature Communications*, 9(1), 955. ISSN 2041-1723. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03009-1>. Cité pages 10, 86, et 116
- Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. et Laloë, F. *Mécanique quantique II*. Hermann, 1973. Cité page 23

- Constant, E., Garzella, D., Breger, P., Mével, E., Dorrer, C., Le Blanc, C., Salin, F. et Agostini, P. (1999). Optimizing High Harmonic Generation in Absorbing Gases : Model and Experiment, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 1668–1671. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.1668>. Cité pages 21 et 22
- Cooper, J. et Zare, R. N. (1968). Angular Distribution of Photoelectrons, *The Journal of Chemical Physics*, 48(2), 942–943. <https://doi.org/10.1063/1.1668742>. Cité pages 90 et 126
- Cooper, J. W. (1962). Photoionization from Outer Atomic Subshells. A Model Study, *Phys. Rev.*, 128, 681–693. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.128.681>. Cité pages 8, 89, et 93
- Corkum, P. B. (1993). Plasma perspective on strong field multiphoton ionization, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 1994–1997. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.1994>. Cité page 11
- Corrales, M. E., Gitzinger, G., González-Vázquez, J., Loriot, V., de Nalda, R. et Bañares, L. (2012). Velocity Map Imaging and Theoretical Study of the Coulomb Explosion of CH<sub>3</sub>I under Intense Femtosecond IR Pulses, *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(11), 2669–2677. <https://doi.org/10.1021/jp207367a>. PMID : 22103792. Cité page 41
- Corrales, M. E., González-Vázquez, J., Balerdi, G., Solá, I. R., de Nalda, R. et Bañares, L. (2014). Control of ultrafast molecular photodissociation by laser-field-induced potentials, *Nature Chemistry*, 6, 785–790. <https://doi.org/10.1038/nchem.2006>. Cité page 41
- Corrales, M. E., Loriot, V., Balerdi, G., González-Vázquez, J., de Nalda, R., Bañares, L. et Zewail, A. H. (2014). Structural dynamics effects on the ultrafast chemical bond cleavage of a photodissociation reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 8812–8818. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP54677B>. Cité page 41
- Corrales, M. E., de Nalda, R. et Bañares, L. (2017). Strong laser field control of fragment spatial distributions from a photodissociation reaction, *Nature Communications*, 8. ISSN 2041-1723. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01139-6>. Cité page 41
- Corrales, M. E., González-Vázquez, J., de Nalda, R. et Bañares, L. (2019). Coulomb Explosion Imaging for the Visualization of a Conical Intersection, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(2), 138–143. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b03726>. Cité page 41
- curve\_fit. Fonction d'ajustement `scipy.optimize.curve_fit`. [https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve\\_fit.html](https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve_fit.html). Consulté le 28/05/2020. Cité page 197
- CXRO. X-ray database - the index of refraction for a compound material. [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/getdb2.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/getdb2.html). Consulté le 18/03/2020. Cité page 29
- Dahlström, J. M. et Lindroth, E. (2016). Corrigendum : Study of attosecond delays using perturbation diagrams and exterior complex scaling (Dahlström and Lindroth 2014J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.47124012), *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 49(20), 209501. <https://doi.org/10.1088/2F0953-4075/2F49/2F20/2F209501>. Cité pages 83, 97, 107, 114, 116, et 180
- Dahlström, J. M., Guénot, D., Klünder, K., Gisselbrecht, M., Mauritsson, J., L'Huillier, A., Maquet, A. et Taïeb, R. (2013). Theory of attosecond delays in laser-assisted photoionization, *Chemical Physics*, 414, 53–64. ISSN 0301-0104. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010412000298>. Attosecond spectroscopy. Cité pages 81 et 174
- Dantus, M., Janssen, M. H. M. et Zewail, A. H. (1991). Femtosecond probing of molecular dynamics by mass-spectrometry in a molecular beam, *Chemical Physics Letters*, 181(4), 281 – 287. ISSN 0009-2614. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261491800715>. Cité page 41
- de Nalda, R., Izquierdo, J. G., Durá, J. et Bañares, L. (2007). Femtosecond multichannel photodissociation dynamics of CH<sub>3</sub>I from the A band by velocity map imaging, *The Journal of Chemical Physics*, 126(2), 021101. <https://doi.org/10.1063/1.2426332>. Cité page 41
- de Nalda, R., Durá, J., García-Vela, A., Izquierdo, J. G., González-Vázquez, J. et Bañares, L. (2008). A detailed experimental and theoretical study of the femtosecond A-band photodissociation of CH<sub>3</sub>I, *The Journal of Chemical Physics*, 128(24), 244309. <https://doi.org/10.1063/1.2943198>. Cité pages 41 et 69
- Dehmer, J. L. (1972). Evidence of Effective Potential Barriers in the X-Ray Absorption Spectra of Molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 56(9), 4496–4504. <https://doi.org/10.1063/1.1677895>. Cité page 74

- DFT. *Discrete Fourier Transform (numpy.fft)*. <https://numpy.org/doc/1.18/reference/routines.fft.html#module-numpy.fft>. Consulté le 28/05/2020. *Cité pages 191 et 192*
- Ditchburn, R. W. (1928). The continuous absorption of light in potassium vapour, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 117, 486–508. <https://doi.org/10.1098/rspa.1928.0012>. *Cité page 89*
- Ditchburn, R. W., Tunstead, J. et Yates, J. G. (1943). The continuous absorption of light in potassium vapour, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 181, 386–399. <https://doi.org/10.1098/rspa.1943.0016>. *Cité pages 89 et 90*
- Dowek, D., Lebech, M., Houver, J. C. et Lucchese, R. R. (2007). Circular dichroism in molecular frame photoemission, *Molecular Physics*, 105(11–12), 1757–1768. <https://doi.org/10.1080/00268970701501802>. *Cité page 116*
- Drescher, L., Galbraith, M. C. E., Reitsma, G., Dura, J., Zhavoronkov, N., Patchkovskii, S., Vrakking, M. J. J. et Mikosch, J. (2016). Communication : XUV transient absorption spectroscopy of iodomethane and iodobenzene photodissociation, *The Journal of Chemical Physics*, 145(1), 011101. <https://doi.org/10.1063/1.4955212>. *Cité pages 9, 41, 71, et 179*
- Drescher, M., Hentschel, M., Kienberger, R., Uiberacker, M., Yakovlev, V., Scrinzi, A., Westerwalbesloh, T., Kleineberg, U., Heinzmann, U. et Krausz, F. (2002). Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy, *Nature*, 419(6909), 803–807. <https://doi.org/10.1038/nature01143>. *Cité page 51*
- Dribinski, V., Ossadtchi, A., Mandelshtam, V. A. et Reisler, H. (2002). Reconstruction of Abel-transformable images : The Gaussian basis-set expansion Abel transform method, *Review of Scientific Instruments*, 73(7), 2634–2642. <https://doi.org/10.1063/1.1482156>. *Cité page 126*
- Dörner, R., Mergel, V., Jagutzki, O., Spielberger, L., Ullrich, J., Moshhammer, R. et Schmidt-Böcking, H. (2000). Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy : a ‘momentum microscope’ to view atomic collision dynamics, *Physics Reports*, 330(2), 95 – 192. ISSN 0370-1573. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037015739900109X>. *Cité pages 8 et 117*
- Durá, J., de Nalda, R., Amaral, G. A. et Bañares, L. (2009). Imaging transient species in the femtosecond A-band photodissociation of CH<sub>3</sub>I, *The Journal of Chemical Physics*, 131(13), 134311. <https://doi.org/10.1063/1.3236808>. *Cité pages 41, 59, 69, et 70*
- Dzvonik, M., Yang, S. et Bersohn, R. (1974). Photodissociation of molecular beams of aryl halides, *The Journal of Chemical Physics*, 61(11), 4408–4421. <https://doi.org/10.1063/1.1681758>. *Cité page 40*
- Ederer, D. L. (1964). Photoionization of the 4d Electrons in Xenon, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 760–762. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.13.760>. *Cité page 22*
- Einstein, A. (1905). Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Annalen der physik*, 322(6), 132–148. *Cité page 7*
- Eisenbud, L. The formal properties of nuclear collisions. Thèses, Princeton University, (1948). *Cité page 24*
- Eppink, A. T. J. B. et Parker, D. H. (1998). Methyl iodide A-band decomposition study by photofragment velocity imaging, *The Journal of Chemical Physics*, 109(12), 4758–4767. <https://doi.org/10.1063/1.477087>. *Cité page 39*
- Eppink, A. T. J. B. et Parker, D. H. (1997). Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen, *Review of Scientific Instruments*, 68(9), 3477–3484. <https://doi.org/10.1063/1.1148310>. *Cité pages 8, 117, 120, 126, 128, et 129*
- Erk, B., Boll, R., Trippel, S., Anielski, D., Foucar, L., Rudek, B., Epp, S. W., Coffee, R., Carron, S., Schorb, S., Ferguson, K. R., Swiggers, M., Bozek, J. D., Simon, M., Marchenko, T., Küpper, J., Schlichting, I., Ullrich, J., Bostedt, C., Rolles, D. et Rudenko, A. (2014). Imaging charge transfer in iodomethane upon x-ray photoabsorption, *Science*, 345(6194), 288–291. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/345/6194/288>. *Cité pages 41, 50, et 51*
- Fanciulli, M., Volfová, H., Muff, S., Braun, J., Ebert, H., Minár, J., Heinzmann, U. et Dil, J. H. (2017). Spin Polarization and Attosecond Time Delay in Photoemission from Spin Degenerate States of Solids, *Phys. Rev. Lett.*, 118, 067402. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.118.067402>. *Cité page 10*
- Fano, U. (1961). Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts, *Phys. Rev.*, 124, 1866–1878. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.124.1866>. *Cité pages 8 et 74*



- Fano, U. (1985). Propensity rules : An analytical approach, *Phys. Rev. A*, 32, 617–618. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.32.617>. Cité pages 86, 167, et 176
- Fano, U. et Cooper, J. W. (1968). Spectral Distribution of Atomic Oscillator Strengths, *Rev. Mod. Phys.*, 40, 441–507. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.40.441>. Cité pages 22 et 93
- Farkas, G. et Tóth, C. (1992). Proposal for attosecond light pulse generation using laser induced multiple-harmonic conversion processes in rare gases, *Physics Letters A*, 168(5), 447 – 450. ISSN 0375-9601. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037596019290534S>. Cité pages 9 et 73
- Ferguson, J. et Iredale, T. (1953). 589. Low-temperature absorption and phosphorescence spectra of some iodo-compounds, *J. Chem. Soc.*, pages 2959–2966. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9530002959>. Cité page 39
- Fermi, E., Metropolis, N. et Alei, E. F. (1954). Phase Shift Analysis of the Scattering of Negative Pions by Hydrogen, *Phys. Rev.*, 95, 1581–1585. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.95.1581>. Cité page 23
- Ferray, M., L'Huillier, A., Li, X. F., Lompre, L. A., Mainfray, G. et Manus, C. (1988). Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21(3), L31–L35. <https://doi.org/10.1088%2F0953-4075%2F21%2F3%2F001>. Cité pages 8 et 73
- Franck, J. et Dymond, E. G. (1926). Elementary processes of photochemical reactions, *Trans. Faraday Soc.*, 21, 536–542. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9262100536>. Cité page 39
- Fuchs, J., Douguet, N., Donsa, S., Martín, F., Burgdörfer, J., Argenti, L., Cattaneo, L. et Keller, U. (2020). Time delays from one-photon transitions in the continuum, *Optica*, 7(2), 154–161. <http://www.osapublishing.org/optica/abstract.cfm?URI=optica-7-2-154>. Cité page 86
- Galli, M., Wanie, V., Pereira-Lopes, D., Månsson, E. P., Trabattoni, A., Colaizzi, L., Saraswathula, K., Cartella, A., Frassetto, F., Poletto, L., Légraré, F., Stagira, S., Nisoli, M., Martínez-Vázquez, R., Osellame, R. et Calegari, F. (2019). Generation of deep ultraviolet sub-2-fs pulses, *Opt. Lett.*, 44(6), 1308–1311. <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-44-6-1308>. Cité pages 71 et 179
- Gallmann, L., Sutter, D. H., Matuschek, N., Steinmeyer, G., Keller, U., Iaconis, C. et Walmsley, I. A. (1999). Characterization of sub-6-fs optical pulses with spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction, *Opt. Lett.*, 24(18), 1314–1316. <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-24-18-1314>. Cité page 73
- Garcia, G. A., Nahon, L., Harding, C. J., Mikajlo, E. A. et Powis, I. (2005). A refocusing modified velocity map imaging electron/ion spectrometer adapted to synchrotron radiation studies, *Review of Scientific Instruments*, 76(5), 053302. <https://doi.org/10.1063/1.1900646>. Cité page 128
- Garcia, G. A., Nahon, L. et Powis, I. (2004). Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion, *Review of Scientific Instruments*, 75(11), 4989–4996. <https://doi.org/10.1063/1.1807578>. Cité page 126
- Gebhardt, C. R., Rakitzis, T. P., Samartzis, P. C., Ladopoulos, V. et Kitsopoulos, T. N. (2001). Slice imaging : A new approach to ion imaging and velocity mapping, *Review of Scientific Instruments*, 72(10), 3848–3853. <https://doi.org/10.1063/1.1403010>. Cité pages 127 et 133
- Gedanken, A. et Rowe, M. D. (1975). Magnetic circular dichroism spectra of the methyl halides. Resolution of the  $n \rightarrow \sigma^*$  continuum, *Chemical Physics Letters*, 34(1), 39 – 43. ISSN 0009-2614. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261475801965>. Cité pages 39 et 40
- Gedanken, A., Robin, M. B. et Yafet, Y. (1982). The methyl iodide multiphoton ionization spectrum with intermediate resonance in the A-band region, *The Journal of Chemical Physics*, 76(10), 4798–4808. <https://doi.org/10.1063/1.442798>. Cité page 41
- Ghafur, O., Siu, W., Johnsson, P., Kling, M. F., Drescher, M. et Vrakking, M. J. J. (2009). A velocity map imaging detector with an integrated gas injection system, *Review of Scientific Instruments*, 80(3), 033110. <https://doi.org/10.1063/1.3085799>. Cité page 128
- Gisselbrecht, M., Huetz, A., Lavollée, M., Reddish, T. J. et Seecombe, D. P. (2005). Optimization of momentum imaging systems using electric and magnetic fields, *Review of Scientific Instruments*, 76(1), 013105. <https://doi.org/10.1063/1.1832411>. Cité page 117

- Gitzinger, G., Corrales, M. E., Lorient, V., Amaral, G. A., de Nalda, R. et Bañares, L. (2010). A femtosecond velocity map imaging study on B-band predissociation in CH<sub>3</sub>I. I. The band origin, *The Journal of Chemical Physics*, 132(23), 234313. <https://doi.org/10.1063/1.3455207>. Cité page 41
- Gitzinger, G., Lorient, V., Bañares, L. et de Nalda, R. (2014). Pulse shaping control of CH<sub>3</sub>I multiphoton ionization at 540 nm, *Journal of Modern Optics*, 61(10), 864–871. <https://doi.org/10.1080/09500340.2013.861033>. Cité page 41
- Golinelli, A., Chen, X., Gontier, E., Bussière, B., Tcherbakoff, O., Natile, M., d'Oliveira, P., Paul, P.-M. et Hergott, J.-F. (2017). Original Ti:Sa 10 kHz front-end design delivering 17 fs, 170 mrad CEP stabilized pulses up to 5 W, *Opt. Lett.*, 42(12), 2326–2329. <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-42-12-2326>. Cité page 25
- Golinelli, A., Chen, X., Bussière, B., Gontier, E., Paul, P.-M., Tcherbakoff, O., D'Oliveira, P. et Hergott, J.-F. (2019). CEP-stabilized, sub-18 fs, 10 kHz and TW-class 1 kHz dual output Ti:Sa laser with wavelength tunability option, *Opt. Express*, 27(10), 13624–13636. <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-27-10-13624>. Cité pages 25 et 26
- Goulielmakis, E., Loh, Z.-H., Wirth, A., Santra, R., Rohringer, N., Yakovlev, V. S., Zherebtsov, S., Pfeifer, T., Azzeer, A. M., Kling, M. F., Leone, S. T. et Krausz, F. (2010). Real-time observation of valence electron motion, *Nature*, 466(7307), 739–743. <https://doi.org/10.1038/nature09212>. Cité page 9
- Gruson, V., Barreau, L., Jiménez-Galan, Á., Risoud, F., Caillat, J., Maquet, A., Carré, B., Lepetit, F., Hergott, J.-F., Ruchon, T., Argenti, L., Taïeb, R., Martín, F. et Salières, P. (2016). Attosecond dynamics through a Fano resonance : Monitoring the birth of a photoelectron, *Science*, 354(6313), 734–738. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/354/6313/734>. Cité pages 10, 35, 74, 82, 83, et 118
- Guénot, D., Klünder, K., Arnold, C. L., Kroon, D., Dahlström, J. M., Miranda, M., Fordell, T., Gisselbrecht, M., Johnsson, P., Mauritsson, J., Lindroth, E., Maquet, A., Taïeb, R., L'Huillier, A. et Kheifets, A. S. (2012). Photoemission-time-delay measurements and calculations close to the 3s-ionization-cross-section minimum in Ar, *Phys. Rev. A*, 85, 053424. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.85.053424>. Cité pages 10, 97, 98, 99, 102, 106, 107, et 108
- Haessler, S., Fabre, B., Higué, J., Caillat, J., Ruchon, T., Breger, P., Carré, B., Constant, E., Maquet, A., Mével, E., Salières, P., Taïeb, R. et Mairesse, Y. (2009). Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen, *Phys. Rev. A*, 80, 011404. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.80.011404>. Cité pages 9, 74, et 118
- Haessler, S., Caillat, J. et Salières, P. (2011). Self-probing of molecules with high harmonic generation, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44(20), 203001. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/2F44/2F20/2F203001>. Cité page 9
- Hall, J. L. et Siegel, M. W. (1968). Angular Dependence of the Laser Photodetachment of the Negative Ions of Carbon, Oxygen, and Hydrogen, *The Journal of Chemical Physics*, 48(2), 943–945. <https://doi.org/10.1063/1.1668743>. Cité pages 90 et 115
- Hansen, E. W. et Law, P.-L. (1985). Recursive methods for computing the Abel transform and its inverse, *J. Opt. Soc. Am. A*, 2(4), 510–520. <http://josaa.osa.org/abstract.cfm?URI=josaa-2-4-510>. Cité page 125
- Harris, S. E., Macklin, J. J. et Hänsch, T. W. (1993). Atomic scale temporal structure inherent to high-order harmonic generation, *Optics Communications*, 100(5), 487–490. ISSN 0030-4018. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401893902509>. Cité pages 9 et 73
- Harrison, G. R., Vaughan, J. C., Hidle, B. et Laurent, G. M. (2018). DAVIS : A direct algorithm for velocity-map imaging system, *The Journal of Chemical Physics*, 148(19), 194101. <https://doi.org/10.1063/1.5025057>. Cité pages 126 et 152
- Harrison, G. R. (1924). Series Limit Absorption in Sodium Vapor, *Phys. Rev.*, 24, 466–477. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.24.466>. Cité page 89
- Hentschel, M., Kienberger, R., Spielmann, C., Reider, G. A., Milosevic, N., Brabec, T., Corkum, P., Heinzmann, U., Drescher, M. et Krausz, F. (2001). Attosecond metrology, *Nature*, 414(6863), 509–513. <https://doi.org/10.1038/35107000>. Cité pages 9 et 74
- Hertz, H. (1887). Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung, *Annalen der Physik*, 267(8), 983–1000. Cité page 7



- Heuser, S., Jiménez Galán, A., Cirelli, C., Marante, C., Sabbar, M., Boge, R., Lucchini, M., Gallmann, L., Ivanov, I., Kheifets, A. S., Dahlström, J. M., Lindroth, E., Argenti, L., Martín, F et Keller, U. (2016). Angular dependence of photoemission time delay in helium, *Phys. Rev. A*, 94, 063409. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.94.063409>.  
Cité pages 10, 86, 116, 160, 162, 164, 165, 166, 167, et 176
- Heyl, C. M., Arnold, C. L., Couairon, A. et L'Huillier, A. (2016). Introduction to macroscopic power scaling principles for high-order harmonic generation, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 50(1), 013001. <https://doi.org/10.1088%2F1361-6455%2F50%2F1%2F013001>.  
Cité page 20
- Higuët, J., Ruf, H., Thiré, N., Cireasa, R., Constant, E., Cormier, E., Descamps, D., Mével, E., Petit, S., Pons, B., Mairesse, Y. et Fabre, B. (2011). High-order harmonic spectroscopy of the Cooper minimum in argon : Experimental and theoretical study, *Phys. Rev. A*, 83, 053401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.83.053401>.  
Cité pages 91, 94, et 97
- Hockett, P. (2017). Angle-resolved RABBITT : theory and numerics, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 50(15), 154002. <https://doi.org/10.1088%2F1361-6455%2Faa7887>.  
Cité pages 86 et 159
- Holland, D. M. P., Powis, I., Öhrwall, G., Karlsson, L. et von Niessen, W. (2006). A study of the photoionisation dynamics of chloromethane and iodomethane, *Chemical Physics*, 326(2), 535–550. ISSN 0301–0104. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010406001595>.  
Cité pages 51, 53, 54, 55, 56, et 68
- Houlgate, R. G., Codling, K., Marr, G. V. et West, J. B. (1974). Angular distribution and photoionization cross section measurements on the 3p and 3s subshells of argon, *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 7(17), L470–L473. <https://doi.org/10.1088%2F0022-3700%2F7%2F17%2F003>.  
Cité pages 90 et 116
- Hu, C., Pei, S., Chen, Y.-L. et Liu, K. (2007). Photoelectron Imaging of Atomic Iodine Following A-Band Photolysis of CH<sub>3</sub>I, *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(29), 6813–6821. <https://doi.org/10.1021/jp070298g>. PMID : 17447741.  
Cité pages 41 et 116
- Hunter, T. E et Kristjansson, K. S. (1978). Photoacoustic measurements of photofragmentation in CH<sub>3</sub>I, *Chemical Physics Letters*, 58(2), 291 – 294. ISSN 0009-2614. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261478802966>.  
Cité page 40
- Huppert, M., Jordan, I., Baykusheva, D., von Conta, A. et Wörner, H. J. (2016). Attosecond Delays in Molecular Photoionization, *Phys. Rev. Lett.*, 117, 093001. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.093001>.  
Cité page 74
- Iredale, T., Mills, A. G. et Donnan, F. G. (1931). Absorption spectra of the alkyl halides : energies of the C-I and C-Br bonds, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 133(822), 430–439. <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1931.0160>.  
Cité page 39
- Isinger, M., Squibb, R. J., Busto, D., Zhong, S., Harth, A., Kroon, D., Nandi, S., Arnold, C. L., Miranda, M., Dahlström, J. M., Lindroth, E., Feifel, R., Gisselbrecht, M. et L'Huillier, A. (2017). Photoionization in the time and frequency domain, *Science*, 358(6365), 893–896. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/358/6365/893>.  
Cité pages 81, 83, 97, et 102
- Isinger, M., Busto, D., Mikaelsson, S., Zhong, S., Guo, C., Salières, P., Arnold, C. L., L'Huillier, A. et Gisselbrecht, M. (2019). Accuracy and precision of the RABBIT technique, *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 377(2145), 20170475. <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.2017.0475>.  
Cité page 80
- Itatani, J., Quéré, F., Yudin, G. L., Ivanov, M. Y., Krausz, F. et Corkum, P. B. (2002). Attosecond Streak Camera, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 173903. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.173903>.  
Cité pages 9 et 74
- Ito, M., Huang, P. C. et Kosower, E. M. (1961). Electronic absorption spectra of iodo- and bromomethanes, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1662–1673. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9615701662>.  
Cité page 39
- Janssen, M. H. M., Dantus, M., Guo, H. et Zewail, A. H. (1993). Femtosecond reaction dynamics of Rydberg states. Methyl iodide, *Chemical Physics Letters*, 214(3), 281 – 289. ISSN 0009-2614. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261493856352>.  
Cité page 41
- Jiménez-Galán, A., Martín, F. et Argenti, L. (2016). Two-photon finite-pulse model for resonant transitions in attosecond experiments, *Phys. Rev. A*, 93, 023429. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.93.023429>.  
Cité pages 80 et 175

- Johansson, A., Raarup, M. K., Li, Z. S., Lokhnygin, V., Descamps, D., Lyngå, C., Mevel, E., Larsson, J., Wahlström, C.-G., Aloise, S., Gisselbrecht, M., Meyer, M. et L'Huillier, A. (2003). Two-color pump-probe experiments in helium using high-order harmonics, *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 22, 3–11. ISSN 1434-6079. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2002-00213-1>. Cité page 174
- Jordan, I., Huppert, M., Pabst, S., Kheifets, A. S., Baykusheva, D. et Wörner, H. J. (2017). Spin-orbit delays in photoemission, *Phys. Rev. A*, 95, 013404. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.95.013404>. Cité pages 10, 118, et 181
- Joseph, J., Holzmeier, F., Bresteau, D., Spezzani, C., Ruchon, T., Hergott, J.-F., Tcherbakoff, O., D'Oliveira, P., Houver, J. C. et Dowek, D. (2020). Angle-resolved studies of XUV-IR two-photon ionization in the RABBITT scheme, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 53(18), 184007. <https://doi.org/10.1088/2F1361-6455/2Fab9f0d>. Cité pages 83, 85, 86, 116, et 166
- Kane, D. J. et Trebino, R. (1993). Single-shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating, *Opt. Lett.*, 18(10), 823–825. <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-18-10-823>. Cité page 73
- Kasper, J. V. V. et Pimentel, G. C. (1964). Atomic Iodine Photodissociation Laser, *Applied Physics Letters*, 5(11), 231–233. <https://doi.org/10.1063/1.1723603>. Cité page 40
- Kazamias, S. et Balcou, P. (2004). Intrinsic chirp of attosecond pulses : Single-atom model versus experiment, *Phys. Rev. A*, 69, 063416. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.69.063416>. Cité pages 77 et 78
- Keldysh, L. V. (1965). Ionization in the field of a strong electromagnetic wave, *Sov. Phys. JETP*, 20(5), 1307–1314. Cité page 13
- Kheifets, A. S. (2013). Time delay in valence-shell photoionization of noble-gas atoms, *Phys. Rev. A*, 87, 063404. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.87.063404>. Cité pages 97 et 107
- Kheifets, A. S., Toffoli, D. et Decleva, P. (2020). Angular dependent time delay near correlation induced Cooper minima, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*. <http://iopscience.iop.org/10.1088/1361-6455/ab78aa>. Cité pages 83, 114, 116, et 180
- 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. (2004). Atomic transient recorder, *Nature*, 427(6977), 817–821. <https://doi.org/10.1038/nature02277>. Cité pages 9 et 74
- Kling, N. G., Paul, D., Gura, A., Laurent, G., De, S., Li, H., Wang, Z., Ahn, B., Kim, C. H., Kim, T. K., Litvinyuk, I. V., Cocke, C. L., Ben-Itzhak, I., Kim, D. et Kling, M. F. (2014). Thick-lens velocity-map imaging spectrometer with high resolution for high-energy charged particles, *Journal of Instrumentation*, 9(05), P05005. <http://stacks.iop.org/1748-0221/9/i=05/a=P05005>. Cité page 128
- Klünder, K., Dahlström, J. M., Gisselbrecht, M., Fordell, T., Swoboda, M., Guénot, D., Johansson, P., Caillat, J., Mauritsson, J., Maquet, A., Taïeb, R. et L'Huillier, A. (2011). Probing Single-Photon Ionization on the Attosecond Time Scale, *Phys. Rev. Lett.*, 106, 143002. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.143002>. Cité pages 10, 97, 98, 102, 106, 107, et 108
- 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., Cayette, T., Dahlström, J., Lindroth, E., Maquet, A., Argenti, L., Martín, F. et L'Huillier, A. (2016). Spectral phase measurement of a Fano resonance using tunable attosecond pulses, *Nat. Commun.*, 7, 10566. ISSN 2041-1733. <https://doi.org/10.1038/ncomms10566>. Cité pages 10, 74, et 82
- Krüger, C., Fuchs, J., Cattaneo, L. et Keller, U. (2020). Attosecond resolution from free running interferometric measurements, *Opt. Express*, 28(9), 12862–12871. <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-28-9-12862>. Cité page 80
- Kruit, P. et Read, F. H. (1983). Magnetic field paralleliser for  $2\pi$  electron-spectrometer and electron-image magnifier, *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, 16(4), 313–324. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/4/016>. Cité pages 8, 34, et 35
- Lafosse, A., Lebech, M., Brenot, J. C., Guyon, P. M., Jagutzki, O., Spielberger, L., Vervloet, M., Houver, J. C. et Dowek, D. (2000). 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. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.5987>. Cité page 117

- Lafosse, A., Brenot, J. C., Golovin, A. V., Guyon, P. M., Hoejrup, K., Houver, J. C., Lebech, M. et Doweck, D. (2001). Vector correlations in dissociative photoionization of O<sub>2</sub> in the 20–28 eV range. I. Electron-ion kinetic energy correlations, *The Journal of Chemical Physics*, 114(15), 6605–6617. <https://doi.org/10.1063/1.1354182>. Cité page 117
- Lafosse, A., Brenot, J. C., Guyon, P. M., Houver, J. C., Golovin, A. V., Lebech, M., Doweck, D., Lin, P. et Lucchese, R. R. (2002). Vector correlations in dissociative photoionization of O<sub>2</sub> in the 20–28 eV range. II. Polar and azimuthal dependence of the molecular frame photoelectron angular distribution, *The Journal of Chemical Physics*, 117(18), 8368–8384. <https://doi.org/10.1063/1.1512650>. Cité page 117
- Lahiri, J. et Manson, S. T. (1982). Multiple Minima in Photoionization Cross Sections of Excited Atoms, *Phys. Rev. Lett.*, 48, 614–616. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.48.614>. Cité page 94
- Lambropoulos, P. Topics on Multiphoton Processes in Atoms. volume 12 of *Advances in Atomic and Molecular Physics*, pages 87–164. Academic Press, (1976). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065219908600433>. Cité page 83
- Lawrence, E. O. et Edlefsen, N. E. (1929). The Photo-Ionization of Potassium Vapor, *Phys. Rev.*, 34, 1056–1060. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.34.1056>. Cité page 89
- Lebech, M., Houver, J. C. et Doweck, D. (2002). Ion–electron velocity vector correlations in dissociative photoionization of simple molecules using electrostatic lenses, *Review of Scientific Instruments*, 73(4), 1866–1874. <https://doi.org/10.1063/1.1458063>. Cité pages 8 et 118
- Lein, M., Hay, N., Velotta, R., Marangos, J. P. et Knight, P. L. (2002). Role of the Intramolecular Phase in High-Harmonic Generation, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 183903. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.183903>. Cité page 9
- Lenard, P. (1902). Ueber die lichtelektrische Wirkung, *Annalen der Physik*, 313(5), 149–198. Cité page 7
- Lewenstein, M., Balcou, P., Ivanov, M. Y., L’Huillier, A. et Corkum, P. B. (1994). Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields, *Phys. Rev. A*, 49, 2117–2132. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.49.2117>. Cité pages 11 et 18
- Lewenstein, M., Kulander, K. C., Schafer, K. J. et Bucksbaum, P. H. (1995). Rings in above-threshold ionization : A quasiclassical analysis, *Phys. Rev. A*, 51, 1495–1507. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.51.1495>. Cité page 11
- L’Huillier, A. et Balcou, P. (1993). High-order harmonic generation in rare gases with a 1-ps 1053-nm laser, *Phys. Rev. Lett.*, 70, 774–777. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.70.774>. Cité page 91
- Li, S., Champenois, E. G., Coffee, R., Guo, Z., Hegazy, K., Kamalov, A., Natan, A., O’Neal, J., Osipov, T., Owens, M., Ray, D., Rich, D., Walter, P., Marinelli, A. et Cryan, J. P. (2018). A co-axial velocity map imaging spectrometer for electrons, *AIP Advances*, 8(11), 115308. <https://doi.org/10.1063/1.5046192>. Cité page 120
- Lietard, A., Piani, G., Briant, M., Gaveau, M.-A., Faisan, S., Mazet, V., Soep, B., Mestdagh, J.-M. et Poisson, L. (2018). Self-trapping relaxation decay investigated by time-resolved photoelectron spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 11206–11214. <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP06789E>. Cité page 181
- Lindle, D. W., Kobrin, P. H., Truesdale, C. M., Ferrett, T. A., Heimann, P. A., Kerkhoff, H. G., Becker, U. et Shirley, D. A. (1984). Inner-shell photoemission from the iodine atom in CH<sub>3</sub>I, *Phys. Rev. A*, 30, 239–244. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.30.239>. Cité page 52
- Liu, H., Yang, Z., Gao, Z. et Tang, Z. (2007). Ionization and dissociation of CH<sub>3</sub>I in intense laser field, *The Journal of Chemical Physics*, 126(4), 044316. <https://doi.org/10.1063/1.2424703>. Cité page 41
- López-Martens, R., Varjú, K., Johnsson, P., Mauritsson, J., Mairesse, Y., Salières, P., Gaarde, M. B., Schafer, K. J., Persson, A., Svanberg, S., Wahlström, C.-G. et L’Huillier, A. (2005). Amplitude and Phase Control of Attosecond Light Pulses, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 033001. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.033001>. Cité page 78
- Loriot, V., Marciniak, A., Karras, G., Schindler, B., Renois-Predelus, G., Compagnon, I., Concina, B., Brédy, R., Celep, G., Bordas, C., Constant, E. et Lépine, F. (2017). Angularly resolved RABBITT using a second harmonic pulse, *Journal of Optics*, 19(11), 114003. <https://doi.org/10.1088%2F2040-8986%2Faa8e10>. Cité pages 86 et 160

- Lépine, F., Ivanov, M. Y. et Vrakking, M. J. J. (2014). Attosecond molecular dynamics : fact or fiction?, *Nature Photonics*, 8, 195–204. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.25>. Cité page 181
- Lynch, M. J., Gardner, A. B., Godling, K. et Marr, G. V. (1973). The photoionisation of the 3s subshell of argon in the threshold region by photoelectron spectroscopy, *Physics Letters A*, 43(3), 237 – 238. ISSN 0375-9601. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960173902867>. Cité page 90
- Magrakvelidze, M., Madjet, M. E.-A., Dixit, G., Ivanov, M. et Chakraborty, H. S. (2015). Attosecond time delay in valence photoionization and photorecombination of argon : A time-dependent local-density-approximation study, *Phys. Rev. A*, 91, 063415. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.91.063415>. Cité pages 97 et 107
- Mairesse, Y. et Quéré, F. (2005). Frequency-resolved optical gating for complete reconstruction of attosecond bursts, *Phys. Rev. A*, 71, 011401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.71.011401>. Cité pages 74 et 80
- Mairesse, Y., de Bohan, A., Frasinski, L. J., Merdji, H., Dinu, L. C., Monchicourt, P., Breger, P., Kovačev, M., Taïeb, R., Carré, B., Muller, H. G., Agostini, P. et Salières, P. (2003). Attosecond Synchronization of High-Harmonic Soft X-rays, *Science*, 302(5650), 1540–1543. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/302/5650/1540>. Cité page 78
- Mairesse, Y. Génération et caractérisation d'impulsions attosecondes. PhD thesis, Université Paris XI, (2005). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011620>. Cité page 79
- Manson, S. T. (1985). Systematics of zeros in dipole matrix elements for photoionizing transitions : Nonrelativistic calculations, *Phys. Rev. A*, 31, 3698–3703. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.31.3698>. Cité pages 93 et 94
- Maquet, A. et Taïeb, R. (2007). Two-colour IR+XUV spectroscopies : the “soft-photon approximation”, *Journal of Modern Optics*, 54(13-15), 1847–1857. <https://doi.org/10.1080/09500340701306751>. Cité page 169
- Marchetti, B., Karsili, T. N. V., Kelly, O., Kapetanopoulos, P. et Ashfold, M. N. R. (2015). Near ultraviolet photochemistry of 2-bromo- and 2-iodothiophene : Revealing photoinduced ring opening in the gas phase?, *The Journal of Chemical Physics*, 142(22), 224303. <https://doi.org/10.1063/1.4921315>. Cité pages 131 et 132
- McPherson, A., Gibson, G., Jara, H., Johann, U., Luk, T. S., McIntyre, I. A., Boyer, K. et Rhodes, C. K. (1987). Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases, *J. Opt. Soc. Am. B*, 4(4), 595–601. <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-4-4-595>. Cité pages 8 et 73
- Mergel, V., Dörner, R., Ullrich, J., Jagutzki, O., Lencinas, S., Nüttgens, S., Spielberger, L., Unverzagt, M., Cocke, C. L., Olson, R. E., Schulz, M., Buck, U., Zanger, E., Theisinger, W., Isser, M., Geis, S. et Schmidt-Böcking, H. (1995). State Selective Scattering Angle Dependent Capture Cross Sections Measured by Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 2200–2203. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.2>. Cité page 117
- Minemoto, S., Umegaki, T., Oguchi, Y., Morishita, T., Le, A.-T., Watanabe, S. et Sakai, H. (2008). Retrieving photorecombination cross sections of atoms from high-order harmonic spectra, *Phys. Rev. A*, 78, 061402. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.78.061402>. Cité page 91
- Möbus, B., Magel, B., Schartner, K. H., Langer, B., Becker, U., Wildberger, M. et Schmoranzner, H. (1993). Measurements of absolute Ar 3s photoionization cross sections, *Phys. Rev. A*, 47, 3888–3893. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.47.3888>. Cité page 96
- Mohler, F. L. et Boeckner, C. (1929). Photoionization of some alkali vapors, *Bur. Stand. J. Res., Wash.*, 3, 303–314. <https://doi.org/10.6028/jres.003.022>. Cité pages 89 et 90
- Montgomery Smith, L., Keefer, D. R. et Sudharsanan, S. I. (1988). Abel inversion using transform techniques, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 39(5), 367 – 373. ISSN 0022-4073. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002240738890101X>. Cité page 125
- Moshhammer, R., Unverzagt, M., Schmitt, W., Ullrich, J. et Schmidt-Böcking, H. (1996). A 4 $\pi$  recoil-ion electron momentum analyzer : a high-resolution “microscope” for the investigation of the dynamics of atomic, molecular and nuclear reactions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 108(4), 425 – 445. ISSN 0168-583X. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X95012591>. Cité page 117

- Motoki, S., Adachi, J., Hikosaka, Y., Ito, K., Sano, M., Soejima, K., Yagishita, A., Raseev, G. et Cherepkov, N. A. (2000). K-shell photoionization of CO : I. Angular distributions of photoelectrons from fixed-in-space molecules, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 33(20), 4193–4212. <https://doi.org/10.1088%2F0953-4075%2F33%2F20%2F301>.  
Cité page 116
- Muller, H. G. (2002). Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions, *Applied Physics B*, 74(1), s17–s21. ISSN 1432-0649. <https://doi.org/10.1007/s00340-002-0894-8>.  
Cité pages 9 et 74
- Mulliken, R. S. (1940). Intensities in Molecular Electronic Spectra X. Calculations on Mixed-Halogen, Hydrogen Halide, Alkyl Halide, and Hydroxyl Spectra, *The Journal of Chemical Physics*, 8(5), 382–395. <https://doi.org/10.1063/1.1750671>.  
Cité page 39
- Niikura, H., Légaré, F., Hasbani, R., Bandrauk, A. D., Ivanov, M. Y., Villeneuve, D. M. et Corkum, P. B. (2002). Sub-laser-cycle electron pulses for probing molecular dynamics, *Nature*, 417, 917–922. <https://doi.org/10.1038/nature00787>.  
Cité page 9
- Offerhaus, H. L., Nicole, C., Lépine, F., Bordas, C., Rosca-Pruna, F. et Vrakking, M. J. J. (2001). A magnifying lens for velocity map imaging of electrons and ions, *Review of Scientific Instruments*, 72(8), 3245–3248. <https://doi.org/10.1063/1.1386909>.  
Cité page 128
- Ossiander, M., Riemensberger, J., Neppl, S., Mittermair, M., Schäffer, M., Duensing, A., Wagner, M. S., Heider, R., Wurzer, M., Gerl, M., Schnitzenbaumer, M., Barth, J. V., Libisch, F., Lemell, C., Burgdörfer, J., Feulner, P. et Kienberger, R. (2018). Absolute timing of the photoelectric effect, *Nature*, 561(7723), 374–377. ISSN 1476-4687. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0503-6>.  
Cité page 74
- O'Sullivan, G. (1982). The absorption spectrum of CH<sub>3</sub>I in the extreme VUV, *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 15(9), L327–L330. <https://doi.org/10.1088%2F0022-3700%2F15%2F9%2F005>.  
Cité page 51
- Palatchi, C., Dahlström, J. M., Kheifets, A. S., Ivanov, I. A., Canaday, D. M., Agostini, P. et DiMauro, L. F. (2014). Atomic delay in helium, neon, argon and krypton, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(24), 245003. <https://doi.org/10.1088%2F0953-4075%2F47%2F24%2F245003>.  
Cité pages 74 et 97
- Papalazarou, E., Cauchy, C., Barillot, T., Bellina, B., Maurelli, J., Barbaire, M., Clavier, C., Bertorelle, F., Antoine, R., Compagnon, I., Allouche, A. R., Bordas, C., Dugourd, P. et Lépine, F. (2012). Combined electrospray ionization source with a velocity map imaging spectrometer for studying large gas phase molecular ions, *Analyst*, 137, 3496–3501. <http://dx.doi.org/10.1039/C2AN16136B>.  
Cité page 127
- Park, H. et Zare, R. N. (1994). Evidence for a Cooper minimum in the photoionization dynamics of the NO D 2Σ<sup>+</sup> state, *Chemical Physics Letters*, 225(4), 327 – 334. ISSN 0009-2614. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261494870896>.  
Cité page 91
- Parker, D. H., Pandolfi, R., Stannard, P. R. et El-Sayed, M. A. (1980). Two-photon MPI spectroscopy of alkyl iodides, *Chemical Physics*, 45(1), 27 – 37. ISSN 0301-0104. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010480851652>.  
Cité pages 40 et 41
- Paul, P. M., Toma, E. S., Breger, P., Mullot, G., Augé, F., Balcou, P., Muller, H. G. et Agostini, P. (2001). Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation, *Science*, 292(5522), 1689–1692. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/292/5522/1689>.  
Cité pages 9, 74, et 77
- Paulus, G. G., Becker, W., Nicklich, W. et Walther, H. (1994). Rescattering effects in above-threshold ionization : a classical model, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 27(21), L703–L708. <https://doi.org/10.1088%2F0953-4075%2F27%2F21%2F003>.  
Cité page 14
- Phosphor. <https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphor>. Consulté le 12/05/2020.  
Cité page 124
- Pi, L. W. et Landsman, A. S. (2018). Attosecond time delay in photoionization of noble-gas and halogen atoms, *Applied Sciences*, 8(3). <https://doi.org/10.3390/app8030322>.  
Cité page 107
- Planck, M. (1901). Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum, *Annalen der Physik*, 309(3), 553–563. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19013090310>.  
Cité page 7



- Popmintchev, T., Chen, M.-C., Popmintchev, D., Arpin, P., Brown, S., Ališauskas, S., Andriukaitis, G., Balčiunas, T., Mücke, O. D., Pugzlys, A., Baltuška, A., Shim, B., Schrauth, S. E., Gaeta, A., Hernández-García, C., Plaja, L., Becker, A., Jaron-Becker, A., Murnane, M. M. et Kapteyn, H. C. (2012). Bright Coherent Ultrahigh Harmonics in the keV X-ray Regime from Mid-Infrared Femtosecond Lasers, *Science*, 336(6086), 1287–1291. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/336/6086/1287>. Cité page 17
- Porret, D. et Goodeve, C. F. (1937). The continuous absorption spectrum of methyl iodide, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 690–693. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9373300690>. Cité page 39
- Price, W. C. (1936). The Far Ultraviolet Absorption Spectra and Ionization Potentials of the Alkyl Halides. Part I, *The Journal of Chemical Physics*, 4(9), 539–547. <https://doi.org/10.1063/1.1749903>. Cité page 39
- Rading, L., Lahl, J., Maclot, S., Campi, F., Coudert-Alteirac, H., Oostenrijk, B., Peschel, J., Wikmark, H., Rudawski, P., Gisselbrecht, M. et Johnsson, P. (2018). A Versatile Velocity Map Ion-Electron Covariance Imaging Spectrometer for High-Intensity XUV Experiments, *Applied Sciences*, 8(6). ISSN 2076-3417. <http://www.mdpi.com/2076-3417/8/6/998>. Cité page 118
- RefractiveIndex.info*. [https://refractiveindex.info/?shelf=glass&book=fused\\_silica&page=Malitson](https://refractiveindex.info/?shelf=glass&book=fused_silica&page=Malitson). Consulté le 28/08/2019. Cité page 48
- Reid, K. L. (2003). Photoelectron Angular Distributions, *Annual Review of Physical Chemistry*, 54(1), 397–424. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.54.011002.103814>. PMID : 12574491. Cité page 115
- Riley, S. J. et Wilson, K. R. (1972). Excited fragments from excited molecules : energy partitioning in the photodissociation of alkyl iodides, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 53, 132–146. <http://dx.doi.org/10.1039/DC9725300132>. Cité page 40
- Robinson, H. (1923). The secondary corpuscular rays produced by homogeneous X-rays, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 104, 455–479. <https://doi.org/10.1098/rspa.1923.0121>. Cité page 7
- Röder, A. Dynamik angeregter Zustände in offenschaligen Molekülen. Theses, Université Paris-Saclay; Julius-Maximilians-Universität (Wurtzbourg, Allemagne), (2017). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01576556>. Cité page 160
- Rolles, D., Pešić, Z. D., Perri, M., Bilodeau, R. C., Ackerman, G. D., Rude, B. S., Kilcoyne, A. L. D., Bozek, J. D. et Berrah, N. (2007). A velocity map imaging spectrometer for electron–ion and ion–ion coincidence experiments with synchrotron radiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 261(1), 170–174. ISSN 0168-583X. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X07009949>. The Application of Accelerators in Research and Industry. Cité page 128
- Rossi, G., Lindau, I., Braicovich, L. et Abbati, I. (1983). Cooper-minimum effects in the photoionization cross sections of 4d and 5d electrons in solid compounds, *Phys. Rev. B*, 28, 3031–3042. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.28.3031>. Cité page 90
- Rudenko, A., Inhester, L., Hanasaki, K., Li, X., Robotjazi, S. J., Erk, B., Boll, R., Toyota, K., Hao, Y., Vendrell, O., Bomme, C., Savelyev, E., Rudek, B., Foucar, L., Southworth, S. H., Lehman, C. S., Kraessig, B., Marchenko, T., Simon, M., Ueda, K., Fergusson, K. R., Bucher, M., Gorkhover, T., Carron, S., Alonso-Mori, R., Koglin, J. E., Correa, J., Williams, G. J., Boutet, S., Young, L., Bostedt, C., Son, S.-K., Santra, R. et Rolles, D. (2017). Femtosecond response of polyatomic molecules to ultra-intense hard X-rays, *Nature*, 546, 129–132. <https://doi.org/10.1038/nature22373>. Cité page 50
- Sabbar, M., Heuser, S., Boge, R., Lucchini, M., Carette, T., Lindroth, E., Gallmann, L., Cirelli, C. et Keller, U. (2015). Resonance Effects in Photoemission Time Delays, *Phys. Rev. Lett.*, 115, 133001. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.133001>. Cité pages 74, 81, et 97
- Salières, P., L’Huillier, A. et Lewenstein, M. (1995). Coherence Control of High-Order Harmonics, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 3776–3779. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.3776>. Cité page 21
- Salières, P., Carré, B., Le Déroff, L., Grasbon, F., Paulus, G. G., Walther, H., Kopold, R., Becker, W., Milošević, D. B., Sanpera, A. et Lewenstein, M. (2001). Feynman’s Path-Integral Approach for Intense-Laser-Atom Interactions, *Science*, 292(5518), 902–905. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/292/5518/902>. Cité page 19
- Samson, J. A. R. et Stolte, W. C. (2002). Precision measurements of the total photoionization cross-sections of He, Ne, Ar, Kr, and Xe, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 123(2), 265 – 276. ISSN 0368-2048. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204802000269>. Determination of cross-sections and momentum profiles of atoms, molecules and condensed matter. Cité pages 23, 68, et 96

- Scarborough, T. D., Gorman, T. T., Mauger, F., Sándor, P., Khatri, S., Gaarde, M. B., Schafer, K. J., Agostini, P. et DiMauro, L. F. (2018). Full Characterization of a Molecular Cooper Minimum Using High-Harmonic Spectroscopy, *Applied Sciences*, 8(7). ISSN 2076-3417. <https://www.mdpi.com/2076-3417/8/7/1129>. Cité page 97
- Schafer, K. J., Yang, B., DiMauro, L. F. et Kulander, K. C. (1993). Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff, *Physical Review Letters*, 70(11), 1599. Cité page 11
- Schultze, M., Fieß, M., Karpowicz, N., Gagnon, J., Korbman, M., Hofstetter, M., Neppl, S., Cavalieri, A. L., Komninos, Y., Mercouris, T., Nicolaïdes, C. A., Pazourek, R., Nagele, S., Feist, J., Burgdörfer, J., Azzeer, A. M., Ernstorfer, R., Kienberger, R., Kleineberg, U., Goulielmakis, E., Krausz, F. et Yakovlev, V. S. (2010). Delay in Photoemission, *Science*, 328(5986), 1658–1662. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/328/5986/1658>. Cité pages 9 et 74
- Seaton, M. J. (1951). A comparison of theory and experiment for photo-ionization cross-sections II. Sodium and the alkali metals, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 208, 418–430. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0171>. Cité page 89
- Serrano-Jiménez, A., Bañares, L. et García-Vela, A. (2019). Weak-field coherent control of photodissociation in polyatomic molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 7885–7893. <http://dx.doi.org/10.1039/C9CP01214A>. Cité page 41
- Shimizu, T., Sekikawa, T., Kanai, T., Watanabe, S. et Itoh, M. (2003). Time-Resolved Auger Decay in CsBr Using High Harmonics, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 017401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.017401>. Cité page 51
- Siegbahn, K. (1982). Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter, *Rev. Mod. Phys.*, 54, 709–728. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.54.709>. Cité page 7
- Skuszewicz, S., Passig, J., Przystawik, A., Truong, N., Köther, M., Tiggesbäumker, J. et Meiwes-Broer, K.-H. (2014). A new design for imaging of fast energetic electrons, *International Journal of Mass Spectrometry*, 365-366, 338–342. ISSN 1387-3806. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380614000645>. Special issue: Tilmann Märk. Cité page 128
- Smith, F. T. (1960). Lifetime Matrix in Collision Theory, *Phys. Rev.*, 118, 349–356. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.118.349>. Cité page 24
- Strickland, D. et Mourou, G. (1985). Compression of amplified chirped optical pulses, *Optics Communications*, 56(3), 219–221. ISSN 0030-4018. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401885901208>. Cité pages 8 et 25
- Svensson, S., Eriksson, B., Mårtensson, N., Wendin, G. et Gelius, U. (1988). Electron shake-up and correlation satellites and continuum shake-off distributions in X-Ray photoelectron spectra of the rare gas atoms, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 47, 327–384. ISSN 0368-2048. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/036820488850205>. Cité page 8
- Swoboda, M., Fordell, T., Klünder, K., Dahlström, J. M., Miranda, M., Buth, C., Schafer, K. J., Mauritsson, J., L’Huillier, A. et Gisselbrecht, M. (2010). Phase Measurement of Resonant Two-Photon Ionization in Helium, *Phys. Rev. Lett.*, 104, 103003. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.103003>. Cité pages 82, 159, 171, 174, et 175
- Takahashi, E. J., Lan, P., Mücke, O. D., Nabekawa, Y. et Midorikawa, K. (2013). Attosecond nonlinear optics using gigawatt-scale isolated attosecond pulses, *Nature Communications*, 4, 2691. <https://doi.org/10.1038/ncomms3691>. Cité page 34
- Takahashi, M., Cave, J. P. et Eland, J. H. D. (2000). Velocity imaging photoionization coincidence apparatus for the study of angular correlations between electrons and fragment ions, *Review of Scientific Instruments*, 71(3), 1337–1344. <https://doi.org/10.1063/1.1150460>. Cité page 118
- Tehlar, A. et Wörner, H. J. (2013). Time-resolved high-harmonic spectroscopy of the photodissociation of CH<sub>3</sub>I and CF<sub>3</sub>I, *Molecular Physics*, 111(14-15), 2057–2067. <https://doi.org/10.1080/00268976.2013.782439>. Cité pages 41 et 70
- Thiré, N., Cireasa, R., Blanchet, V. et Pratt, S. T. (2010). Time-resolved photoelectron spectroscopy of the CH<sub>3</sub>I B<sub>1</sub>E 6s [2] state, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 15644–15652. <http://dx.doi.org/10.1039/C004220J>. Cité page 41
- Thiré, N., Cireasa, R., Staedter, D., Blanchet, V. et Pratt, S. T. (2011). Time-resolved predissociation of the vibrationless level of the B state of CH<sub>3</sub>I, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 18485–18496. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CP22057H>. Cité page 41
- Turconi, M., Barreau, L., Busto, D., Isinger, M., Alexandridi, C., Harth, A., Squibb, R. J., Kroon, D., Arnold, C. L., Feifel, R., Gisselbrecht, M., Argenti, L., Martín, F., L’Huillier, A. et Salières, P. (2020). Spin-orbit-resolved spectral phase measurements around a Fano resonance, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 53(18), 184003. <https://doi.org/10.1088/2F1361-6455/2Fab9f0b>. Cité page 74



- Tzallas, P., Skantzakis, E., Nikolopoulos, L. A. A., Tsakiris, G. D. et Charalambidis, D. (2011). Extreme-ultraviolet pump-probe studies of one-femtosecond-scale electron dynamics, *Nature Physics*, 7(10), 781–784. <https://doi.org/10.1038/nphys2033>. Cité page 9
- Ullrich, J. et Schmidt-Böcking, H. (1987). Time-of-flight spectrometer for the determination of microradian projectile scattering angles in atomic collisions, *Physics Letters A*, 125(4), 193 – 196. ISSN 0375-9601. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037596018790096X>. Cité page 116
- Ullrich, J., Moshhammer, R., Dörner, R., Jagutzki, O., Mergel, V., Schmidt-Böcking, H. et Spielberger, L. (1997). Recoil-ion momentum spectroscopy, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 30(13), 2917–2974. <https://doi.org/10.1088%2F0953-4075%2F30%2F13%2F006>. Cité pages 8 et 117
- Varjú, K., Mairesse, Y., Carré, B., Gaarde, M. B., Johnsson, P., Kazamias, S., López-Martens, R., Mauritsson, J., Schafer, K. J., Balcou, P., L’huillier, A. et Salières, P. (2005). Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses, *Journal of Modern Optics*, 52(2-3), 379–394. <https://doi.org/10.1080/09500340412331301542>. Cité page 20
- Véniard, V., Taïeb, R. et Maquet, A. (1996). Phase dependence of (N+1)-color (N>1) ir-uv photoionization of atoms with higher harmonics, *Phys. Rev. A*, 54, 721–728. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.54.721>. Cité page 74
- Villeneuve, D. M., Hockett, P., Vrakking, M. J. J. et Niikura, H. (2017). Coherent imaging of an attosecond electron wave packet, *Science*, 356(6343), 1150–1153. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/356/6343/1150>. Cité pages 86, 159, et 171
- Vinbladh, J., Dahlström, J. M. et Lindroth, E. (2019). Many-body calculations of two-photon, two-color matrix elements for attosecond delays, *Phys. Rev. A*, 100, 043424. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.100.043424>. Cité page 107
- Vos, J., Cattaneo, L., Patchkovskii, S., Zimmermann, T., Cirelli, C., Lucchini, M., Kheifets, A., Landsman, A. S. et Keller, U. (2018). Orientation-dependent stereo Wigner time delay and electron localization in a small molecule, *Science*, 360(6395), 1326–1330. ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/360/6395/1326>. Cité pages 10, 74, 86, et 116
- Wahlström, C.-G., Larsson, J., Persson, A., Starczewski, T., Svanberg, S., Salières, P., Balcou, P. et L’Huillier, A. (1993). High-order harmonic generation in rare gases with an intense short-pulse laser, *Phys. Rev. A*, 48, 4709–4720. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.48.4709>. Cité page 91
- Walter, K., Weinkauff, R., Boesl, U. et Schlag, E. W. (1988). Molecular ion spectroscopy : Mass selected, resonant two-photon dissociation spectra of CH<sub>3</sub><sup>+</sup> and CD<sub>3</sub><sup>+</sup>, *The Journal of Chemical Physics*, 89(4), 1914–1922. <https://doi.org/10.1063/1.455088>. Cité page 41
- Wang, Y., Zhang, S., Wei, Z. et Zhang, B. (2008). Velocity Map Imaging of Dissociative Ionization and Coulomb Explosion of CH<sub>3</sub>I Induced by a Femtosecond Laser, *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(17), 3846–3851. <https://doi.org/10.1021/jp711032z>. PMID : 18363387. Cité page 41
- Wang, Y., Shen, H., Hua, L., Hu, C. et Zhang, B. (2009). Predissociation dynamics of the B state of CH<sub>3</sub>I by femtosecond pump-probe technique, *Opt. Express*, 17(13), 10506–10513. <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-17-13-10506>. Cité pages 41, 59, et 60
- Weber, S. J., Manschwetus, B., Billon, M., Böttcher, M., Bougeard, M., Breger, P., Géléoc, M., Gruson, V., Huetz, A., Lin, N., Picard, Y. J., Ruchon, T., Salières, P. et Carré, B. (2015). Flexible attosecond beamline for high harmonic spectroscopy and XUV/near-IR pump probe experiments requiring long acquisition times, *Review of Scientific Instruments*, 86(3), 033108. <https://doi.org/10.1063/1.4914464>. Cité page 27
- Werme, L. O., Bergmark, T. et Siegbahn, K. (1972). The High Resolution L<sub>2,3</sub>MM and M<sub>4,5</sub>NN Auger Spectra from Krypton and M<sub>4,5</sub>NN and N<sub>4,5</sub>OO Auger Spectra from Xenon, *Physica Scripta*, 6(2-3), 141–150. <https://doi.org/10.1088%2F0031-8949%2F6%2F2-3%2F008>. Cité page 53
- Wigner, E. P. (1955). Lower Limit for the Energy Derivative of the Scattering Phase Shift, *Phys. Rev.*, 98, 145–147. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.98.145>. Cité pages 9 et 24
- Wijesundera, W. et Kelly, H. P. (1989). Correlation satellites in the photoelectron spectrum of argon, *Phys. Rev. A*, 39, 634–643. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.39.634>. Cité pages 95 et 96

- Wiley, W. C. et McLaren, I. H. (1955). Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, *Review of Scientific Instruments*, 26(12), 1150–1157. <https://doi.org/10.1063/1.1715212>. Cité pages 122 et 128
- Williamson, R. C. (1923). The Ionization of Potassium Vapor by Light, *Phys. Rev.*, 21, 107–121. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.21.107>. Cité pages 7 et 89
- Wörner, H. J., Niikura, H., Bertrand, J. B., Corkum, P. B. et Villeneuve, D. M. (2009). Observation of Electronic Structure Minima in High-Harmonic Generation, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 103901. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.103901>. Cité page 91
- Wrede, E., Laubach, S., Schulenburg, S., Brown, A., Wouters, E. R., Orr-Ewing, A. J. et Ashfold, M. N. R. (2001). Continuum state spectroscopy : A high resolution ion imaging study of IBr photolysis in the wavelength range 440–685 nm, *The Journal of Chemical Physics*, 114(6), 2629–2646. <https://doi.org/10.1063/1.1337049>. Cité pages 128 et 131
- Zewail, A. H. (1988). Laser Femtochemistry, *Science*, 242(4886), 1645–1653. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/242/4886/1645>. Cité pages 8 et 41
- Zhang, L., Miao, Z., Zheng, W., Zhong, X. et Wu, C. (2019). Nonresonant multiphoton ionization of xenon atoms by femtosecond laser pulses, *Chemical Physics*, 523, 52–56. ISSN 0301-0104. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010419302046>. Cité page 68
- Zhong, D. et Zewail, A. H. (1998). Femtosecond Real-Time Probing of Reactions. 23. Studies of Temporal, Velocity, Angular, and State Dynamics from Transition States to Final Products by Femtosecond-Resolved Mass Spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(23), 4031–4058. <https://doi.org/10.1021/jp9805196>. Cité page 69

**Titre :** Spectroscopie de photoionisation d'atomes et molécules en phase gazeuse aux échelles de temps femtoseconde et attoseconde

**Mots clés :** Spectroscopie, Photoionisation, Attoseconde, Femtoseconde, Dynamique, Résonances

**Résumé :** Cette thèse porte sur l'étude de systèmes atomiques et moléculaires en phase gazeuse par spectroscopie pompe-sonde électronique aux échelles de temps femtoseconde ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) et attoseconde ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ) sur la ligne de lumière SE1 de la plateforme ATTOLab. Dans un premier temps, la dissociation femtoseconde de la molécule d'iodométhane suite à l'absorption d'un photon UV a été suivie par spectroscopie Auger d'une part et ionisation multiphotonique (ATI-IR) d'autre part. Dans le second cas, il a été possible de mettre en évidence une dynamique de relaxation dont la durée caractéristique est de 75 fs pour le paquet d'onde nucléaire confiné aux faibles distances internucléaires.

Dans un deuxième temps, la dynamique d'ionisation attoseconde de l'argon a été étudiée sur une large gamme spectrale incluant des minima de Cooper. Pour cela, ont été exploitées : (i) une source cohérente dans l'ultra-violet extrême (énergie de photon de l'ordre de 10–100 eV) basée sur le phénomène de génération d'harmoniques d'ordre élevé et permettant de produire des trains d'impulsions attosecondes, et (ii) une technique d'interférométrie électronique donnant accès aux phases spectrales des paquets d'ondes

émis. Ces dernières permettent d'extraire les délais de photoionisation attosecondes, qui peuvent être interprétés comme le temps nécessaire à l'électron pour s'échapper du potentiel atomique. Les fortes variations observées pour les délais d'ionisation entre les couches de valence 3s et 3p révèlent des effets importants de corrélation électronique, notamment la présence de canaux d'ionisation de type "shake-up".

Pour pouvoir reconstruire le film complet du processus de photoionisation, il est nécessaire d'ajouter une dimension spatiale aux mesures purement spectrales/temporelles. L'ionisation résonante à deux photons de l'hélium à travers l'état 1s3p a ainsi été étudiée avec un spectromètre imageur de vecteurs vitesse (VMI) au lieu du spectromètre intégrateur de type bouteille magnétique utilisé pour les études précédentes. Un saut de phase spectral extrêmement rapide a été mesuré, et ceci de façon relativement homogène jusqu'à des angles de  $45^\circ$ , donnant une vision plus complète du processus. Pour finir, un nouveau spectromètre VMI a été conçu, construit puis installé sur la ligne de lumière. Ses principales caractéristiques (gamme d'énergie, résolution) ont été optimisées pour la spectroscopie attoseconde, grâce notamment au développement d'une nouvelle lentille électrostatique.

**Title:** Photoionization spectroscopy of atoms and molecules in the gas phase on the femtosecond and attosecond timescales

**Keywords:** Spectroscopy, Photoionization, Attosecond, Femtosecond, Dynamics, Resonances

**Abstract:** In this work are studied atomic and molecular systems in the gas phase using time-resolved electron pump-probe spectroscopy on the femtosecond ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) and attosecond ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ) timescales on the SE1 beamline of the ATTOLab platform. First, the femtosecond dissociation of methyl iodide following the absorption of one UV photon was investigated by Auger spectroscopy and multiphoton ionization (ATI-IR). In the latter case, a relaxation dynamic with 75 fs characteristic time was evidenced for the part of the nuclear wavepacket confined to small internuclear distances.

Second, the attosecond ionization dynamics of argon were studied over a large spectral range including Cooper minima. This study required: (i) a coherent light source in the extreme ultra-violet (photon energy in the 10-100 eV range) based on high harmonic generation and producing attosecond pulse trains, and (ii) an electron interferometry technique giving access to the spectral phase of the photoemitted wavepackets. The latter are used to extract the attosecond photoemis-

sion time delays that can be interpreted as the time necessary for the electron to escape from the atomic potential. Strong variations of the time delays were observed between the 3s and 3p valence shells, revealing important electronic correlation effects, like the presence of shake-up ionization channels.

To be able to reconstruct the complete movie of the photoionization process, one needs to add spatial information to the spectral/temporal measurements. Two-photon resonant ionization of helium through the 1s3p state was then studied, using a velocity-map imaging (VMI) spectrometer instead of the angularly-integrating magnetic-bottle electron spectrometer used in the previous studies. An extremely fast spectral phase shift was measured, quite homogeneously up to  $45^\circ$  emission angles, thus giving a more complete view of the process. Finally, a new VMI spectrometer was designed, built and installed on the beamline. Its main specifications (energy range and resolution) were optimized for attosecond spectroscopy, mainly through the development of a new electrostatic lens.