Ionisation de molécules chirales en champ fort

Sylvain Larroque

▶ **To cite this version:**

Sylvain Larroque. Ionisation de molécules chirales en champ fort. Physique [physics]. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0357 . tel-03623439

HAL Id: tel-03623439
https://theses.hal.science/tel-03623439

Submitted on 29 Mar 2022

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

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

université de BORDEAUX

université de BORDEAUX

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ECOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

LASERS, MATIÈRES ET NANOSCIENCES

Par **Sylvain LARROQUE**

Ionisation de molécules chirales en champ fort

Sous la direction de : **Bernard PONS**
Co-directeur : **Baptiste FABRE**

Soutenue le 13 décembre 2021

Membres du jury :

Valérie VENIARD	Directrice de Recherche	École Polytechnique	Rapporteure
Jérémie CAILLAT	Maître de Conférences	Sorbonne Université	Rapporteur
Françoise REMACLE	Directrice de Recherche	Université de Liège	Examinatrice
Eric SURAUD	Professeur des Universités	Université de Toulouse 3	Examinateur
Thierry STOECKLIN	Directeur de Recherche	Université de Bordeaux	Président
Bernard PONS	Professeur des Universités	Université de Bordeaux	Directeur de thèse
Baptiste FABRE	Maître de Conférences	Université de Bordeaux	Co-directeur

Remerciements

Cette thèse n'aurait pas la forme qu'elle a aujourd'hui sans la contribution et le soutien de nombreuses personnes que je souhaite remercier ici.

Tout d'abord merci Valérie Veniard, Jérémie Caillat, Françoise Remacle, Eric Suraud et Thierry Stoecklin, pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse, le temps passé à la relire et les discussions qui ont suivi la présentation. Les conditions sanitaires ont fait que nous n'avons pas pu trinquer à la fin de la soutenance et c'est regrettable. Cependant, grâce à votre amicalité et votre bienveillance, cette soutenance restera pour moi un très bon souvenir.

Je voudrais remercier extrêmement chaleureusement mes deux directeurs, Bernard et Baptiste. Bernard, la passion et l'énergie que tu mets dans chaque explication les rend extrêmement enrichissantes. Faire cette thèse à tes côté fut un réel plaisir et dans les moments les plus durs l'enthousiasme naturel que tu as quand tu donnes des explications ou quand tu avances des hypothèses me permettait de retrouver toute ma motivation en quelques minutes de discussion. Baptiste, je garderai en mémoire ta gentillesse et ta disponibilité pour parler de physique ou de sujets plus personnels. J'ai beaucoup apprécié et cela participe aux bons souvenirs associés à cette thèse. La fin de ces 3 ans (et 4 mois..) a été intense pour moi comme pour vous deux car vous avez toujours répondu présents ! Je n'oublierai pas de si tôt les discussions en visioconférence jusqu'a pas d'heure ! Merci pour tout ça et merci de m'avoir choisi pour la thèse je ne pouvais pas espérer tomber mieux !

Cette thèse s'inscrit totalement dans la recherche du groupe harmonique que je veux également remercier. Yann, ta pédagogie, ton humour et ta disponibilité ont grandement participé au plaisir que j'ai eu à faire cette thèse. Fabrice, Valérie, Dominique, Sandra, Romain, Débo merci pour toutes les discussions de physique ou autre au moment de déjeuner. Cela a toujours était un plaisir de venir au labo et c'est grâce à ces moments.

Et puis cette thèse n'aurait pas été si agréable sans mes co-bureau qui sont vite devenus

la team bière puis la team raclette ! Alex, Antoine, Etienne, merci pour tous les bons moments au labo et en dehors et vivement les prochains ! Au début c'était un rendez-vous de thésards maintenant on sera entre docteurs !

Je voudrais également remercier ma famille et belle-famille pour le support moral et logistique irremplaçable. Et enfin, que serait devenu cette thèse sans toi Flora et ton soutien sans faille ? Merci pour notre bonheur quotidien et pour ce petit Léo qu'on regarde grandir avec émerveillement !

Table des matières

1 Introduction **3**

I Description théorique de l'interaction champ fort-molécule 11

2 Régimes d'interaction **15**

3 Modèles basiques de l'interaction en champ fort **19**
I Modèle dit « Simpleman » 19
II Approximation de champ fort – SFA pour Strong-Field Approximation . . 22

4 Difficultés propres à une description *ab initio* **27**

5 Approche spectrale pour la résolution de l'équation de Schrödinger moléculaire **33**
I Résolution de l'équation aux valeurs propres moléculaires : approche monocentrique 35
I. 1 Discrétisation du continuum moléculaire 38
I. 2 Utilisation d'une base primitive de fonctions de Bessel sphériques . 41
I. 3 Introduction d'un modèle chiral 48
II Résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps 53
II. 1 Calcul des éléments de matrice dipolaire 55
II. 2 Distribution de photoélectrons dans le référentiel moléculaire 58
II. 3 Distribution de photoélectrons dans le référentiel du laboratoire et cible moléculaire aléatoirement orientée 61

II Résultats **65**

6 Ionisation induite par un champ bicirculaire bichromatique co-tournant **73**
I Résultats expérimentaux 74
II Résultats théoriques 79

7 Ionisation induite par un champ bicirculaire bichromatique contra-tournant 87
I Résultats expérimentaux 91
I. 1 Mise en évidence du processus interférentiel dans un système achiral 91
I. 2 Processus interférentiels dans l'ionisation de systèmes chiraux . . . 92
I. 3 Résultats théoriques 95

8 Ionisation induite par un champ bilinéaire bichromatique orthogonal 101
I Résultats expérimentaux 103
II Analyse théorique 105
II. 1 Introduction d'un modèle de reconnaissance chirale : chiral-SFA . . 106
III Origine de la réponse chirale 110
IV Application au modèle ESDT 111
V Synthèse des observations propres à tout champ fort 116

9 Réponse chirale exacerbée d'électrons focalisés par le potentiel 119
I Identification des électrons focalisés dans la distribution angulaire 120
II Influence de la chiralité du potentiel sur les électrons focalisés 122
III Décalage angulaire de diffusion dans un champ OTC 123
IV Extraction du décalage angulaire chiral 125

III Conclusions et perspectives 129

IV Annexe : Convergence des calculs ESDT 135
V Ionisation induite par un champ bi-circulaire bi-chromatique co-tournant . 138
VI Ionisation induite par un champ bi-circulaire bi-chromatique contra-tournant 138
VII Ionisation induite par un champ bilinéaire bichromatique orthogonal 140

Bibliographie 143

Chapitre 1

Introduction

L'histoire de la chiralité commence avec Louis Pasteur. Pendant sa thèse de doctorat, il s'intéresse à la séparation de deux formes cristallines d'acide tartrique. Il observe que ces deux formes sont images l'une de l'autre dans un miroir, mais non superposables. De plus, il remarque que pour les deux cristaux, mis en solution et soumis à une radiation incidente polarisée linéairement, le plan de rotation de la lumière tourne d'un même angle, mais de sens opposé. Il déduit de cette observation une dissymétrie entre les deux types de tartrates, liée à un arrangement spatial opposé des atomes à l'échelle moléculaire au sein des deux cristaux. Ainsi apparut la première notion de chiralité moléculaire, qui sera ensuite confirmée par l'observation de la structure tétraédrique du carbone dans les composés saturés. L'acide tartrique, comme bon nombre d'autres espèces moléculaires, existe donc sous deux formes, dites énantiomériques, non superposables à leurs images dans un miroir.

La chiralité d'une molécule, et de tout objet chiral en général, ne peut être reconnue que par interaction avec un autre objet chiral. Cette reconnaissance apparaît naturellement à l'échelle macroscopique dès lors que l'on constate qu'une poignée de main implique instinctivement deux mains droites ou deux mains gauches, mais généralement pas deux mains de chiralité opposée. Aussi, deux énantiomères auront des effets très différents sur un même récepteur chiral. Une part importante des études portant sur les interactions chirales est d'ailleurs motivée par la grande sensibilité du corps humain à la chiralité. Nous pouvons prendre le tragique exemple de la Thalidomide prescrite aux femmes enceintes afin de soulager leurs nausées ; suivant l'énantiomère ingéré, la molécule s'avère bénéfique dans un cas tandis qu'elle est toxique dans l'autre cas, menant à de nombreuses malformations congénitales. Les mécanismes d'interaction chirale, et plus particulièrement de reconnaissance entre donneurs et accepteurs chiraux, sont à ce jour encore mal compris. Une autre intrigue est l'homochiralité de la vie : on constate en effet que 21 des 22 acides aminés impliqués dans notre génome n'apparaissent que sous une forme énantiomérique donnée, dite L ou (-), alors que les glucides, composants fondamentaux des règnes animal

et végétal, sont de forme D ou (+). Cette homochiralité de la vie biologique pourrait être expliquée par des rayonnements cosmiques chiraux qui auraient sélectionnés une forme préférentielle lors de la création de l'univers [Meinert 10, Meinert 11]. Cela a engendré une intense activité, tant théorique qu'expérimentale, liée à l'interaction lumière-molécule chirale.

La lumière polarisée circulairement est chirale puisqu'elle décrit une hélice circulaire lors de sa propagation. Elle est donc souvent utilisée dans les spectroscopies dites chiroptiques, visant à caractériser la chiralité d'une molécule et à distinguer ses énantiomères. La plus connue et la plus ancienne de ces spectroscopies est certainement le dichroïsme circulaire en absorption (CD). Le CD consiste à mesurer les absorbances ε_D et ε_G d'un échantillon chiral énantiopur soumis à des ondes incidentes polarisées circulairement droite et gauche, respectivement, pour diverses longueurs d'onde λ dans l'ultraviolet ; le CD est alors la différence normalisée des absorbances en fonction de λ. La théorie des perturbations de la mécanique quantique permet de montrer que le CD est proportionnel à $\frac{1}{c}\langle\Psi_g|\mathbf{d}|\Psi_e\rangle\langle\Psi_g|\mathbf{m}|\Psi_e\rangle$, où $\langle\Psi_g|\mathbf{d}|\Psi_e\rangle$ et $\langle\Psi_g|\mathbf{m}|\Psi_e\rangle$ sont, respectivement, les dipôles électrique et magnétique liant l'état fondamental Ψ_g de la molécule à l'état excité Ψ_e atteint par absorption d'un photon. A cause du terme $\frac{1}{c}$, on comprend que le CD a une valeur extrêmement faible par rapport à l'absorption totale dictée par $|\langle\Psi_g|\mathbf{d}|\Psi_e\rangle|^2$. Dans la pratique, sa valeur relative est de $10^{-5} - 10^{-3}$, ce qui fait que le CD n'est pas un outil de choix pour la caractérisation d'espèces chirales en phase gazeuse.

Une avancée majeure apparaît en 1976 lorsque B. Ritchie modélise l'ionisation de molécules chirales orientées au hasard par un photon polarisé circulairement [Ritchie 76]. Il montre alors que la distribution angulaire de photoélectrons résultante de l'interaction présente une asymétrie avant/arrière par rapport à la direction de propagation de la lumière. On parle alors de dichroïsme circulaire de photoélectrons ou PECD (pour PhotoElectron Circular Dichroism). Le PECD s'inverse avec l'hélicité du photon incident ou, de façon alternative, lorsque l'on change l'énantiomérie de l'échantillon pour une espèce moléculaire donnée. Le PECD a été démontré expérimentalement en 2001 par Böwering *et al.* [Böwering 01]. Il atteint des valeurs relatives considérables (de l'ordre de $10 - 30\%$) car l'effet apparaît dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique et ne nécessite pas, comme le CD, l'intervention du champ magnétique. Il peut sembler paradoxal d'observer un effet chiral dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique où la chiralité de la radiation incidente n'apparaît pas – la dépendance spatiale du champ étant négligée, ce dernier ne fait que tourner dans son plan de polarisation. Toutefois, la combinaison de l'action de ce champ, qui entraîne un mouvement électronique circulaire, et de la détection de photoélectrons diffusés longitudinalement, rend l'ensemble du dispositif chiral. Le mouvement électronique est globalement hélicoïdal, comme il l'était dans le cadre de CD où le champ magnétique provoquait une rotation de l'électron autour de la direction du dipôle

électrique. L'électron sonde alors la chiralité de la molécule : le mécanisme responsable du PECD n'est rien d'autre que la diffusion de l'électron sortant dans le potentiel moléculaire chiral. On présente dans la Fig 1.1 quelques exemples de PECD qui illustrent bien sa versatilité. Le PECD y est défini comme (F-B)/2(F+B) où F et B sont les nombres de photoélectrons émis dans les hémisphères avant et arrière par rapport à la direction de propagation du photon incident. Dans la Figure 1.1(a), extraite des travaux expérimentaux de Powis *et al.* [Powis 08], on observe que le PECD atteint 10% dans la (+)-fenchone et, qu'en variant l'énergie du photon, on peut différencier les orbitales moléculaires desquelles procèdent l'ionisation. On remarque aussi que le PECD décroît à mesure que l'énergie de l'électron augmente, comme attendu dans un processus de diffusion où l'électron ressent d'autant moins le potentiel (en l'occurrence ici chiral) qu'il est énergétique. La preuve que le PECD soit dû à la diffusion est bien illustrée dans la Figure 1.1(b) reproduisant les résultats de Ulrich *et al.* [Ulrich 08] : le PECD associé à l'ionisation d'une orbitale non chirale O(1s) de (+)-fenchone est tout autant significatif que celui associé aux orbitales de valence. Le PECD peut alors être utilisé pour distinguer isomères et conformères d'une même espèce moléculaire dont les différences de géométrie entraînent un changement sensible de potentiel. Cela est illustré dans la Figure 1.1(c). Il est aussi remarquable que le PECD soit sensible aux modes de vibration atteint dans l'ion, comme l'ont montré Garcia *et al.* [Garcia 13] dont les résultats sont présentés dans la Figure 1.1(d).

Les expériences précédentes ont été menées à l'aide de synchrotrons délivrant des photons dans le domaine spectral VUV-XUV, aptes à induire l'ionisation moléculaire par absorption d'un photon. Récemment, il a été montré qu'un rayonnement harmonique polarisé quasi circulairement était une bonne alternative à l'utilisation de ces installations peu accessibles et coûteuses [Ferré 15]. Toutefois, un pas important a été fait par Lux *et al.* [Lux 12] qui ont montré que des lasers de technologie Ti :Sa, présents aujourd'hui dans un grand nombre de laboratoires, pouvaient être utilisés pour étudier le PECD. Mais dans ce cas, l'ionisation se produit par absorption de plusieurs photons, et on parle d'ionisation multiphotonique. Dans la Figure 1.2(a) sont présentés les résultats de Lux *et al.* [Lux 12] utilisant des impulsions doublées en fréquence. L'ionisation à 3 photons permet d'ioniser les isomères de $C_{10}H_{16}O$ que sont (+)-camphre et (-)-fenchone. La distribution angulaire de photoélectrons, projetée dans un plan contenant l'axe de propagation, montre un PECD important, permettant de plus de distinguer les deux isomères. Il est bien connu que l'électron ayant atteint le continuum peut encore absorber des photons, produisant alors une distribution constituée de pics séparées par l'énergie d'un photon ; on parle d'ionisation au-dessus du seuil ou ATI (pour Above-Threshold Ionization [Agostini 79]). Ce processus est aussi sensible à la chiralité de la cible, comme montré dans la Figure 1.2(b) reproduisant les résultats de Lux *et al.* [Lux 16]. On observe généralement que le PECD décroît à mesure que l'ordre ATI augmente, ce qui se comprend intuitivement sachant que ces pics

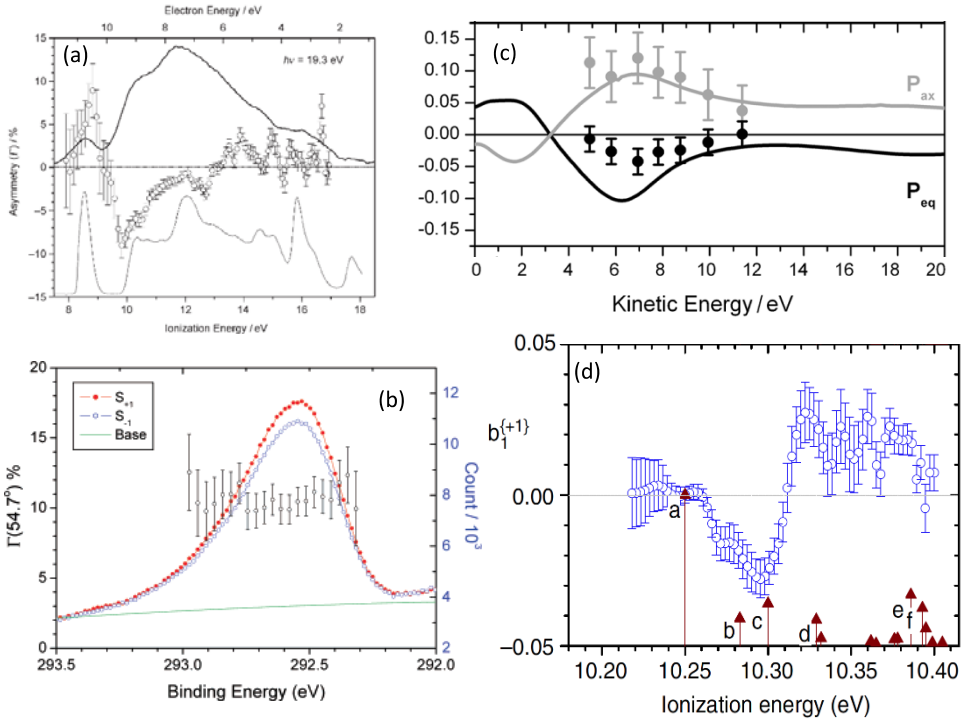


Figure 1.1 – *Mesures de PECD associées à l'ionisation à un photon. (a) : La molécule (+)-fenchone est ionisée par un photon dans le régime XUV (l'énergie du photon est donnée en abscisse) ; les traits continus représentent les distributions en énergie de photoélectrons (PES) pour une énergie de photon égale à* 19.3 *et* 99 *eV, respectivement, tandis que les points (avec barres d'incertitude) sont relatifs au PECD. Aux alentours de* 8.7 *eV, on observe le PECD associé à la HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus haute), qui est positif, tandis que le pic négatif de PECD, apparaissant aux alentours de* 10 *eV, est relatif à l'ionisation de l'orbitale HOMO-1 [figure extraite de [Powis 08]]. (b) : Les points bleus et rouges sont les PES obtenues pour l'ionisation de (+)-fenchone par un photon X polarisé circulairement à droite et gauche. Dans ce régime spectral, l'ionisation correspond à l'éjection d'un électron d'une orbitale O(1s) de fenchone. Les abscisses se réfèrent à l'énergie de liaison de l'électron avant ionisation. Le PECD est représenté par les points noirs (avec barres d'incertitude) ; il est non nul bien que l'orbitale O(1s) soit achirale [figure extraite de [Ulrich 08]]. (c) : PECDs relatifs aux deux conformères (axial et équatorial) de 3-methylcyclopentanone, en fonction de l'énergie du photon incident [figure extraite de [Turchini 13]]. (d) : PECD résolu vibrationnellement pour le (S)-methyloxirane ionisé par un photon dans le régime XUV. Le PECD négatif apparaissant aux alentours de* 10.30 *eV est relatif à la déformation asymétrique de scission C-C-O tandis que le PECD positif pointant vers* 10.32 *eV est relatif à l'élongation symétrique de C-O-C [figure extraite de [Garcia 13]].*

sont constitués d'électrons énergétiques, moins sensibles au potentiel lors de leur diffusion. Le PECD multiphotonique a récemment été étendu au cas d'impulsions incidentes polarisées elliptiquement – le degré de polarisation circulaire étant caractérisé par le para-

mètre de Stokes S_3. On parle alors de PEELD pour PhotoElectron ELliptical Dichroism [Lux 15, Miles 17, Comby 18]. L'intérêt du PEELD est qu'il permet dans certains cas une meilleure signature chirale que le PECD, comme cela est illustré dans la Figure 2(c) où Comby *et al.* [Comby 18] ont montré que le dichroïsme de la limonène et du camphre maximisait à des valeurs $|S_3| < 1$. Ce comportement s'explique par le fait que l'ionisation multiphotonique implique généralement des résonances intermédiaires liées lors du processus d'ionisation. Dans l'ensemble de molécules orientées aléatoirement, seules ne seront efficacement excitées, puis ionisées, celles présentant un dipôle d'excitation colinéaire au champ excitateur ; cette sélection est plus drastique dans le cas d'un champ linéaire que dans celui d'un champ circulaire tournant. On comprend alors qu'une sélection effective drastique d'orientations moléculaires conduise à une plus grande asymétrie. Cette sélection peut d'ailleurs être utilisée de façon à contrôler de façon cohérente PEELD et PECD [Goetz 19]. Il est important de noter que la forte sensibilité du PEELD est actuellement utilisée à des fins industrielles pour distinguer au sein d'un échantillon gazeux la nature des espèces chirales présentes ainsi que leur énantiomérie [Comby 18].

Toutes les études précédentes ont trait à la caractérisation statique d'espèces chirales. De façon intéressante, Beaulieu *et al.* [Beaulieu 18] ont mis en œuvre un schéma d'ionisation à deux couleurs, dans le cadre d'un schéma dit RABITT (pour Reconstruction of Attosecond Beating by Interference of Two-photon Transitions), pour montrer que l'asymétrie spatiale inhérente au PECD se translatait dans le domaine temporel avec des écarts d'ionisation avant/arrière dus à la diffusion (dits écarts de Wigner [Wigner 32]) atteignant 25 attosecondes. Cette asymétrie temporelle est de plus largement exacerbée dès lors qu'une résonance (autoionisante) est impliquée dans le processus (statique) ionisant. Au-delà de cela, une première expérience de femtochimie chirale a montré que le PECD pouvait imager la dynamique de relaxation d'états excités de molécules chirales à l'échelle femtoseconde [Comby 18]. Un montage de type pompe-sonde est mis en œuvre, dans lequel la pompe vient peupler un état excité dont la relaxation vibrationnelle et vibronique est sondée au travers du PECD induit par la sonde. Ce schéma peut d'ailleurs être étendu à la formation d'un paquet d'onde électronique lié, dont la chiralité est sondée par une impulsion polarisée linéairement. On parle alors de PXCD pour PhotoeXcitation Circular Dichroism [Beaulieu 18]. Ces dernières expériences sont pionnières quant à notre compréhension de la réactivité chirale.

Au-delà du régime multiphotonique, il est bien connu qu'en augmentant l'intensité de l'impulsion laser, on accède au régime d'ionisation dit de champ fort, dans lequel l'ionisation se produit par effet tunnel au travers de la barrière de potentiel abaissée par le champ. Nous illustrerons plus en détail ce mécanisme dans la première partie de cette thèse. Ce régime d'ionisation, ainsi que les processus secondaires qu'il induit (comme la génération d'harmoniques d'ordre élevé [L'Huillier 93, Macklin 93, Worner 11]), sont de

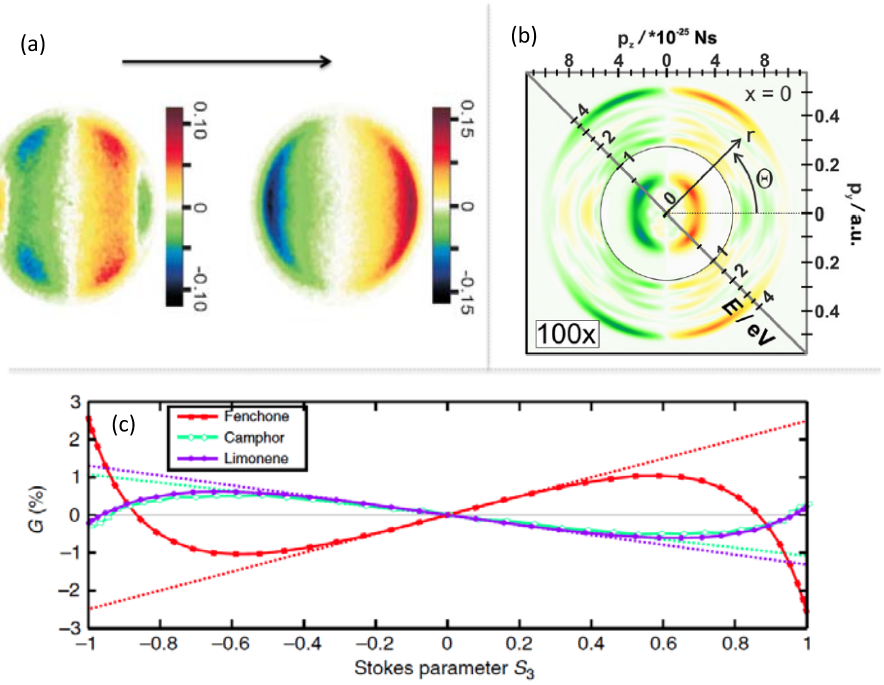


Figure 1.2 – *Mesures du PECD en régime multiphotonique. (a) : PECD issu de l'ionisation du (+)-camphre (à gauche) et de la (-)-fenchone (à droite) deux isomères de $C_{10}H_{16}O$. Le PECD permet de distinguer les deux isomères [figure extraite de [Lux 12]]. (b) : PECD du (+)-norcamphre issu de l'ionisation de la molécule par un champ d'intensité $I_0 = 1 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$. Le PECD persiste dans le régime d'ionisation au dessus du seuil [figure extraite de [Lux 16]]. (c) Mesure de l'évolution du PEELD issu de l'ionisation de la (+)-fenchone, du (+)-camphre et de la (+)-limonene en fonction de S_3 le paramètre de Stokes de l'ellipse du champ ionisant [figure extraite de [Comby 18]].*

nos jours largement utilisés pour accéder aux propriétés statiques et dynamiques de systèmes atomiques et moléculaires achiraux [Itatani 04]. L'avantage de ce régime est que l'ionisation se produit aux environs des maxima du champ, lorsque la barrière est significativement abaissée, si bien que l'instant d'ionisation, assimilé à la sortie de la barrière par effet tunnel, peut être identifié – alors qu'on ne peut identifier l'instant où un photon est absorbé au cours d'un cycle optique dans le régime multiphotonique. L'électron ainsi libéré diffuse ensuite, principalement guidé par le champ fort. On voit bien dans cette description qualitative que la dynamique électronique peut alors être suivie à l'échelle attoseconde, qui est l'échelle naturelle du mouvement électronique au sein de la matière. Aussi, un des buts principaux de cette thèse est de fournir une description quantitative de l'ionisation chirale à cette échelle attoseconde. Ce but a été poursuivi dans le cadre d'un

effort conjoint/théorie expérience. Plusieurs formes de champ ionisant ont été considérées de façon à observer la variation de la réponse chirale en fonction de la chiralité instantanée de l'interaction au moment de l'ionisation. Il est de prime abord curieux d'attendre une signature chiroptique en champ fort sachant que le potentiel de la cible est généralement négligeable dans ce régime. Certains modèles existants d'interaction en champ fort négligent d'ailleurs complètement ce potentiel, et donnent une description satisfaisante des observables expérimentales [Lewenstein 94]. Cependant, un PECD notable a été détecté en champ fort dans quelques (rares) expériences récentes [Beaulieu 16]. L'origine de cette asymétrie, inattendue dans ce régime [Lewenstein 94], est à ce jour mal comprise. On a donc cherché à remédier à cela. Mais au-delà de la nature chirale des cibles considérées, on notera d'ores et déjà que l'observation de signatures chiroptiques en champ fort démontre l'influence du potentiel ionique sur le processus ionisant, quelle que soit la nature de la cible. Cela a donc des implications sur notre compréhension générale du mécanisme ionisant que nous essaierons de sonder le plus finement possible, différenciant l'étape de traversée du tunnel où l'électron n'évolue pas dans l'espace classique et l'étape de diffusion où nous montrerons l'effet du potentiel malgré la dominance du champ fort.

L'ionisation en champ fort est un processus extrêmement non-linéaire. Aussi, sa description doit se faire de façon variationnelle, au travers de la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Résoudre cette équation est à ce jour encore un défi pour des systèmes multicentriques et multiélectroniques. Nous avons alors développé une approche spectrale de résolution de cette équation, apte à décrire l'ionisation de molécules à géométrie nucléaire figée dans le cadre d'une approximation de champ moyen (effectivement monoélectronique). Notre approche est présentée dans la première partie de ce manuscrit, après avoir préalablement introduit les spécificités de l'ionisation en champ fort et des modèles généralement utilisés pour la décrire. Toutes les modélisations faites dans cette thèse utilisent un modèle chiral fictif, introduit dans cette première partie, qui permet de reproduire globalement les observations expérimentales. Les résultats des modélisations et leurs comparaisons avec les données expérimentales sont présentés et discutés dans la deuxième partie du manuscrit, avant de conclure et d'ouvrir les perspectives au travail présent dans la dernière partie.

Première partie

Description théorique de l'interaction champ fort-molécule

Pour décrire le monde à l'échelle atomique ou moléculaire, il faut en principe utiliser la mécanique quantique. La résolution de l'Équation de Schrödinger Dépendante du Temps (ESDT) permet d'évaluer la dynamique d'un système dont on connaît l'état initial. Si la théorie est bien connue, la mise en pratique peut se heurter à certaines difficultés. Pour peu que l'on souhaite étudier une molécule complexe ou la faire interagir avec un champ de forte intensité, cette résolution peut se révéler très coûteuse en ressources informatiques et la solution inatteignable. De plus, l'extraction et l'interprétation des processus physiques sous-jacents l'obtention d'une distribution d'électrons sont souvent ardues et il peut être nécessaire de faire appel à des modèles simplifiés permettant d'obtenir une image intuitive de la dynamique d'interaction. Aussi, nous introduirons les approches introduites historiquement pour décrire le processus d'ionisation en champ fort. Généralement, ces approches ne prennent en compte explicitement que le champ fort, et négligent l'effet du potentiel ionique sur la dynamique d'ionisation. Nous verrons alors dans quelle mesure la prise en compte du potentiel reste encore aujourd'hui problématique, surtout lorsqu'on considère des systèmes multicentriques (moléculaires) multiélectroniques. Cela nous amènera au principal développement de cette thèse, à savoir l'introduction d'une approche spectrale de résolution de l'ESDT dans le cadre d'une description de champ moyen de l'interaction électron-électron.

L'exposé qui suit peut être appliqué aussi bien à des systèmes atomiques monocentriques que moléculaires. Toutefois, dans le cas de cibles moléculaires, on ne prendra pas en compte la dynamique vibrationnelle. En effet, on a généralement affaire à des impulsions laser dont la durée n'excède pas quelques dizaines de femtosecondes. De plus, nous verrons qu'en régime de champ fort, l'ionisation ne se produit qu'aux environs des maxima du champ, ce qui restreint encore le temps effectif d'éjection de l'électron à une échelle sub-femtoseconde pour des impulsions infra-rouges. L'ionisation est alors un processus soudain au regard de la vibration. Aussi, le processus d'ionisation moléculaire est décrit en utilisant l'approximation de Franck-Condon dans laquelle le paquet d'ondes vibrationnel de la molécule est considéré stationnaire tout au long de l'interaction. Moyennant le paquet vibrationnel initial à la géométrie d'équilibre de la molécule, on considère alors que les transitions électroniques ionisantes se font à cette géométrie. Les probabilités d'ionisation électroniques devraient alors être pondérées des facteurs de Franck-Condon qui ne sont rien d'autre que les carrés des recouvrements entre état vibrationnel initial et états vibrationnels finaux de l'ion moléculaire résultant de l'ionisation. Ne nous intéressant pas à la distribution vibrationnelle finale, et sachant que la somme des facteurs de Franck-Condon vaut 1, nous ne procéderons pas à cette pondération. En d'autres termes, la dynamique vibrationnelle est complètement ignorée dans cette thèse – comme d'ailleurs dans la majorité des travaux ayant trait au processus d'ionisation en champ fort.

Chapitre 2

Régimes d'interaction

Les impulsions lasers que nous simulerons sont brèves et intenses et leur longueur d'onde λ s'étend de la centaine de nanomètres à quelques microns. a_0 étant le rayon de Bohr, on a $\lambda \gg a_0$, ce qui nous permet d'utiliser l'approximation dipolaire électrique [Bransden 03] dans laquelle la dépendance spatiale du champ laser est négligée par rapport à l'extension $\sim a_0$ de la fonction d'onde électronique du système irradié. Prenant le cas d'une impulsion laser polarisée linéairement selon $\hat{\boldsymbol{x}}$, le champ électrique $\mathbf{E}(t)$ s'écrit alors :

$$\mathbf{E}(t) = E_0 f(\tau; t) \cos(\omega t) \hat{\boldsymbol{x}} \tag{2.1}$$

où E_0 est l'amplitude maximale du champ reliée à l'intensité maximale I de l'impulsion par :

$$E_0 \approx \sqrt{\frac{I}{3.51 \times 10^{16}}} \tag{2.2}$$

où I est exprimée en W.cm^{-2} alors que E_0 est en unités atomiques. f est une fonction d'enveloppe permettant de reproduire la variation temporelle globale de l'impulsion laser. Le terme d'interaction dipolaire entre le champ et la cible irradiée s'écrit $xE(t)$ en jauge des longueurs. Cette interaction vient se superposer au potentiel ionique $V(\mathbf{r})$ liant l'électron au noyau si bien que l'électron ressent le potentiel total $V(\mathbf{r}) + xE(t)$. La barrière de potentiel $V(\mathbf{r})$ est alors significativement abaissée dans la direction $\pm\hat{\boldsymbol{x}}$ aux temps t tels que $E(t) \sim \pm E_0$. Cet abaissement est schématisé sur la Figure 2.1. Suivant l'intensité et la fréquence de l'impulsion laser, différents régimes d'interaction vont être à l'œuvre :

- L'ionisation multiphotonique : l'intensité du champ est faible si bien que la barrière de potentiel n'est que faiblement abaissée. L'électron, initialement lié au noyau dans un état d'énergie négative, n'a alors d'autre choix que d'absorber plusieurs photons pour s'extraire de l'attraction coulombienne. C'est le processus utilisé dans les expériences de PECD et PEELD précédents.

- L'ionisation par effet tunnel : l'intensité du champ devient significative par rapport au champ coulombien, et la barrière de potentiel s'abaisse suffisamment pour que l'électron puisse la traverser par effet tunnel (Fig.2.1.(b-c)). On parle d'ionisation en champ fort.

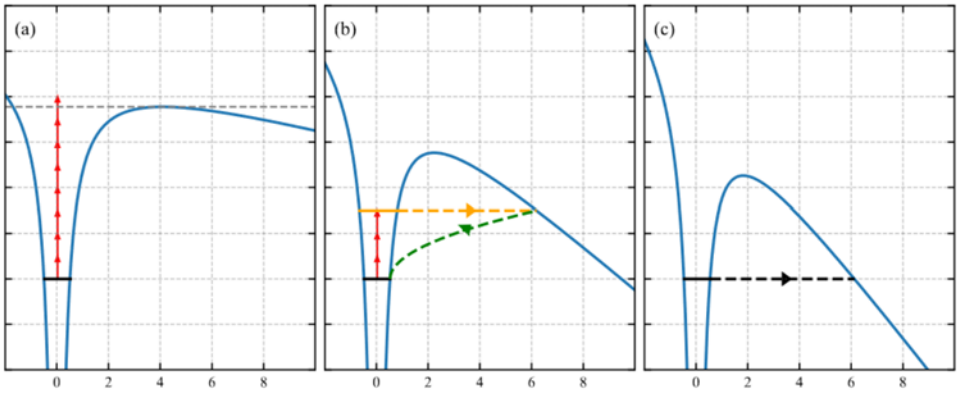


Figure 2.1 – *Régime d'ionisation. La barrière de potentiel abaissée par le champ est représentée en bleu. (a) Mécanisme d'ionisation par absorption multiphotonique, la barrière n'est pas suffisamment abaissée pour que l'électron puisse être ionisé par effet tunnel. (b) Mécanisme d'ionisation par effet tunnel non adiabatique. En vert pointillé est schématisée l'ionisation non-adiabatique où l'électron est sensible à la variation temporelle de la barrière induite par E(t) et est, par conséquent, continûment excité avant d'être expulsé. En orange pointillé on donne une vision alternative de l'ionisation non-adiabatique où l'électron gagne de l'énergie en absorbant des photons avant de traverser la barrière adiabatiquement à partir de l'état excité. (figure inspirée de [Klaiber 15]). (c) Mécanisme d'ionisation par effet tunnel adiabatique. En noir pointillé est schématisé l'ionisation tunnel adiabatique où la traversée se fait de manière statique à énergie fixée.*

Dans un régime quasi-stationnaire où le champ oscille un grand nombre de fois pendant la durée τ de l'impulsion, on utilise généralement le paramètre de Keldysh γ pour savoir dans quel régime d'ionisation on se trouve [Keldysh 65]. Ce paramètre vaut :

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_P}{2U_p}} \tag{2.3}$$

où I_P est le potentiel d'ionisation du système-cible et U_p est l'énergie pondéromotrice qu'acquiert un électron libre en oscillant dans le champ. Le paramètre de Keldysh peut s'interpréter comme le rapport entre le temps mis par l'électron pour traverser la barrière modifiée par le champ et sa période d'oscillation au repos. Lorsque $\gamma \ll 1$, on est dans le régime d'ionisation tunnel où le temps mis par l'électron pour traverser la barrière est extrêmement faible par rapport à sa période orbitale initiale. On peut alors

faire l'approximation que la forme de la barrière que voit l'électron durant la traversée est constante (malgré le fait que le champ $E(t)$ dépende formellement du temps). On parle alors de régime tunnel « adiabatique » ou « quasi-statique » (figure 2.1(c)). Lorsque $\gamma \gg 1$, on est dans le régime multiphotonique (figure 2.1(a)). La majorité des expériences actuelles menées dans le cadre de l'interaction lumière-matière se situe dans le régime $\gamma \sim 1$ où l'ionisation s'opère préférentiellement par effet tunnel. Cependant, les deux temps caractéristiques (orbitalaire et de traversée) sont alors du même ordre de grandeur. La barrière a donc le temps de se déformer pendant que l'électron la traverse. On parle de régime tunnel « non-adiabatique ». Dans ce cas, la déformation de la barrière engendre une dynamique électronique pendant la traversée, et l'électron gagne de l'énergie avant d'être expulsé dans le continuum. Ce gain d'énergie, correspondant à un processus d'excitation, peut être continu (voir Figure 2.1(b)). On utilise parfois une vision alternative pour décrire l'ionisation tunnel non-adiabatique. Cette vision consiste à considérer que l'électron absorbe dans un premier temps un nombre effectif de photons, passant alors de l'état initial à un état excité réel ou virtuel à partir duquel l'ionisation se fait de manière adiabatique dans un second temps. Les deux interprétations du processus tunnel non-adiabatique sont équivalentes, elles ne traduisent qu'un mécanisme d'excitation primaire suivi de l'éjection de l'électron.

Il est certain qu'en régime de champ fort, le potentiel ionique n'est qu'une perturbation au mouvement électronique guidé par le champ. Aussi, des modèles simplifiés, dans lesquels ce potentiel est purement négligé, ont été établis afin d'interpréter les observations expérimentales, aussi bien dans les régimes adiabatique que non-adiabatique. Nous détaillerons ces modèles, de nature classique ou semi-classique, dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Modèles basiques de l'interaction en champ fort

I Modèle dit « Simpleman »

Pour essayer de comprendre la dynamique conduisant à une observation expérimentale, on se ramène généralement à une vision classique permettant d'appréhender de façon très intuitive le mouvement d'une particule. Dans cette vision, les particules ont un aspect corpusculaire, et leur mouvement est décrit par le principe fondamental de la dynamique (ou deuxième loi de Newton). En 1993, P. Corkum a adapté cette stratégie à la description de l'interaction lumière-matière, introduisant ainsi le modèle dit « Simpleman » depuis lors [Corkum 93]. Ce modèle, proposant des résultats plutôt qualitatifs que quantitatifs, a permis d'expliquer de nombreuses caractéristiques typiques de cette interaction, comme par exemple la génération d'harmoniques d'ordres élevés [L'Huillier 93, Macklin 93]. Considérant encore le cas d'un champ ionisant polarisé linéairement, la dynamique peut être réduite à une dimension. L'influence du potentiel ionique sur la dynamique électronique est négligée tout au long de l'interaction, si bien que l'électron n'est soumis qu'au potentiel d'interaction $xE(t)$. On considère alors que l'électron est ionisé au temps t_0 en $x_0 = 0$, avec le moment initial $p_0 = 0$ – ce moment initial est cohérent avec la description d'un processus d'ionisation tunnel où l'électron a une impulsion nulle à la sortie de la barrière. L'électron se propage alors dans le continuum en ne subissant que l'influence du champ électrique. L'équation du mouvement correspondante est :

$$\frac{dp}{dt} = -E(t) \tag{3.1}$$

que l'on peut intégrer pour obtenir :

$$p(t) = -\int_{t_0}^{t} E(t')dt' = p_0 + A(t) - A(t_0) \tag{3.2}$$

où $A(t)$ est le potentiel-vecteur associé à l'impulsion laser, défini comme $A(t) = -\int^{t} E(t')dt'$. Asymptotiquement, lorsque $t \to +\infty$, l'impulsion laser s'est éteinte si bien que $A(t \to +\infty) = 0$. Le moment asymptotique de l'électron est alors directement relié aux conditions au moment de l'ionisation :

$$p(t \to +\infty) = p_0 - A(t_0). \tag{3.3}$$

Sachant que $p_0 = 0$, le moment asymptotique de l'électron n'est alors rien d'autre que l'opposé de la valeur du potentiel-vecteur au moment de l'ionisation : $p(t \to +\infty) = -A(t_0)$. Repartant de l'équation (3.2), la trajectoire de l'électron est donnée par :

$$x(t) = p_0(t - t_0) + \int_{t_0}^{t} [A(t') - A(t_0)]\, dt'. \tag{3.4}$$

Afin d'illustrer la méthode « Simpleman », on considère l'impulsion sinusoïdale définie en (2.1) d'intensité maximale $I = 5 \times 10^{13}$ W.cm^{-2}, de pulsation $\omega = 0.057$ u.a. (associée à la longueur d'onde $\lambda = 800$ nm) et de durée $\tau = 2T_0$, où $T_0 = \frac{2\pi}{\omega}$ est la durée d'un cycle optique. Aucune enveloppe n'est associée à ce champ si bien que $f(t;\tau) = 1$. On reporte dans la Figure 3.1 l'évolution temporelle $x(t)$ des trajectoires ionisées lors du premier cycle. On remarque que lorsque le temps d'ionisation t_0 est compris entre 0 et $T_0/4$, où $E(t_0) > 0$, les trajectoires sont émises vers $x < 0$ mais rebroussent chemin lors du demi-cycle suivant pour finalement émerger, lorsque l'impulsion laser s'éteint, dans la direction des $x > 0$. Ces trajectoires seront alors dites trajectoires indirectes [Milošević 06, Arbó 06b]. Les trajectoires associées à des temps d'ionisation $t_0 \in [T_0/4, T_0/2]$ sont émises dans la direction $x > 0$, de façon conforme à $-E(t)$ à l'instant $t = t_0$, et se retrouvent en fin d'interaction dans la même direction $x > 0$ que les précédentes. On parle alors d'électrons directs [Milošević 06, Arbó 06b] sachant que la direction d'éjection à $t = t_0$ est la même que la direction asymptotique. Étant donnée la forme sinusoïdale de l'impulsion, l'éjection de trajectoires directes et indirectes se reproduit tous les demi-cycles, selon une direction d'émission opposée (voir Fig. 3.1). Plus quantitativement, utilisant le fait que les trajectoires « Simpleman » sont analytiques, on peut montrer par intégration de l'équation (3.1) que les électrons émis à t_0 et $\frac{\pi}{\omega} - t_0$, correspondant respectivement aux trajectoires directes et indirectes, conduisent asymptotiquement à la même impulsion $p(t \to \infty) = -A(t_0)$.

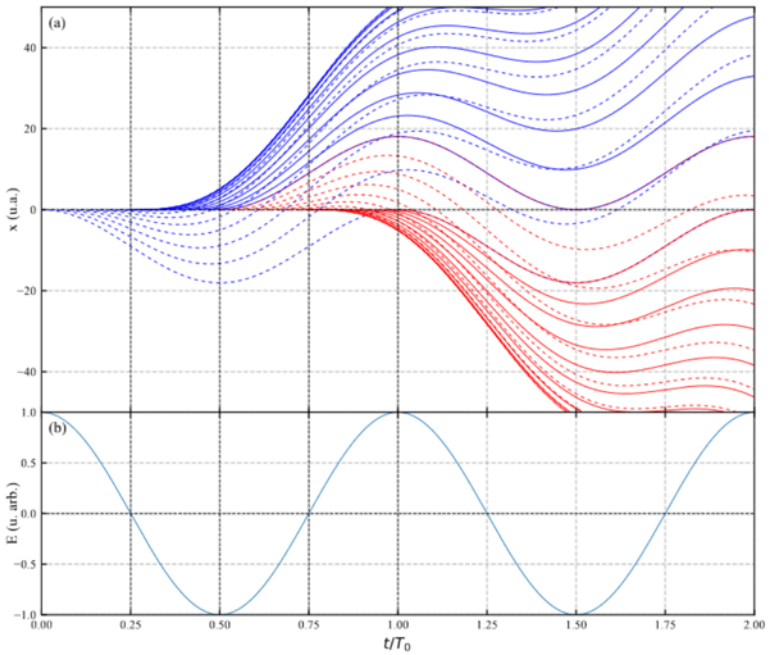


Figure 3.1 – *Trajectoires des électrons ionisés obtenues par le modèle « Simpleman » pour un champ polarisé linéairement selon $\hat{\boldsymbol{x}}$ d'intensité maximale $I = 3 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ et de pulsation $\omega = 0.057$ u.a. (a) : En bleu sont représentées les trajectoires ionisées au cours du 1^{er} demi-cycle optique, en rouge celle qui sont ionisées au cours du 2^{nd} demi-cycle optique. Les trajectoires directes sont représentées en pointillé tandis que les trajectoires indirectes sont représentées en trait plein. (b) Valeur du champ au cours du temps.*

Si l'impulsion E(t) est polarisée circulairement :

$$\mathbf{E}(t) = E_0 f(\tau; t) \sin(\omega t)\hat{\boldsymbol{x}} \pm \cos(\omega t)\hat{\boldsymbol{y}}, \tag{3.5}$$

l'amplitude du champ reste la même tout au long de l'impulsion. La notion de trajectoires directes et indirectes n'a alors plus de sens : comme illustré dans la figure 3.2, on n'a plus qu'une seule famille de trajectoires, uniformément éjectées tout au long de l'impulsion, et s'éloignant de façon monotone du centre $(x = 0, y = 0)$. Clairement, les trajectoires ne pourront être sub-divisées en groupes direct et indirect que dans le cas où le champ laser est à même de ramener l'électron ionisé vers l'origine.

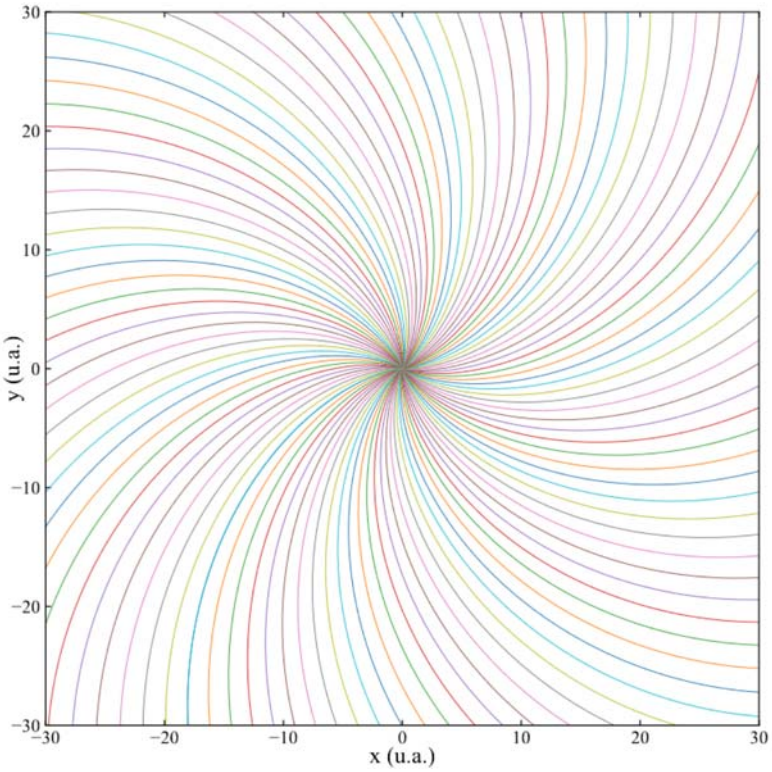


Figure 3.2 – *Trajectoires « Simpleman » des électrons ionisés par un champ circulaire d'intensité* $I = 3 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ *et de pulsation* $\omega = 0.057$ *u.a.*

II Approximation de champ fort – SFA pour Strong-Field Approximation

En 1994, Lewenstein *et al* proposent une approche qui permet une analyse à la fois qualitative et quantitative de bon nombre de phénomènes liés à l'interaction lumière-matière en champ fort [Lewenstein 94]. Cette approche est de nature quantique, et permet donc de corriger les principales limitations de la description classique « Simpleman » qui ne permet pas de décrire explicitement l'effet tunnel et les processus d'interférences entre trajectoires électroniques. Plusieurs approximations, inhérentes au champ fort, sont néanmoins utilisées :

- On ne considère qu'un électron actif.
- La fréquence du laser est suffisamment basse pour ne pas induire de transitions significatives de l'état fondamental du système vers ses états excités. Seul subsiste

le processus d'ionisation, décrit comme une transition directe de l'état fondamental vers le continuum par effet tunnel adiabatique.

- Le champ doit donc être suffisamment fort pour que l'influence du potentiel coulombien sur l'électron ionisé puisse être négligée. Le continuum électronique est alors décrit en termes d'ondes planes ou états de Volkov.

- Les éclairements considérés doivent être largement inférieurs à l'éclairement de saturation (conduisant à une probabilité d'ionisation proche de 1) afin que le taux d'ionisation reste faible. La déplétion de l'état fondamental peut alors être négligée.

Dans ces conditions, la fonction d'onde totale du système s'écrit :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{I_P t}\left(a(t)\,|\psi_0\rangle + \int a_{\boldsymbol{p}}(t)\,|\psi_{\boldsymbol{p}}(t)\rangle\,d\boldsymbol{p}\right) \tag{3.6}$$

où $|\psi_0\rangle$ est l'état fondamental du système et les $|\psi_{\boldsymbol{p}}(t)\rangle$ sont les états de Volkov, états propres de l'hamiltonien $H_V = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2} + \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{E}(t)$. Les états de Volkov s'expriment comme :

$$|\psi_{\boldsymbol{p}}(t)\rangle = |\boldsymbol{p} + \boldsymbol{A}(t)\rangle\, e^{iS_{\boldsymbol{p}}^V(t)} \tag{3.7}$$

où $S_{\boldsymbol{p}}^V(t) = \dfrac{1}{2}\displaystyle\int_{-\infty}^{t} [\boldsymbol{p} + \boldsymbol{A}(t')]^2\,dt'$. L'amplitude de transition de l'état fondamental vers l'état du continu de moment $\boldsymbol{p}$ s'écrit donc, pour une impulsion de durée τ :

$$a_{\boldsymbol{p}} = -i\int_0^{\tau} \langle \boldsymbol{p} + \boldsymbol{A}(t)|\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{E}(t)|\psi_0\rangle\, e^{i\left(I_P t + S_{\boldsymbol{p}}^V(t)\right)}dt. \tag{3.8}$$

Cette équation a une interprétation physique intuitive assez simple : l'électron reste dans l'état stationnaire initial $|\psi_0\rangle\, e^{iI_P t}$ de $t = 0$ à t où il est promu dans le continuum sous l'effet du terme d'interaction ; de t à $t = \tau$, il est soumis au seul champ laser (le potentiel ionique étant négligé) et son évolution est dictée par l'état de Volkov $|\psi_k(t)\rangle$. On notera de façon générale la phase accumulée de t à t' :

$$S_{\boldsymbol{p}}(t', t) = \int_t^{t'} \left(I_P + \frac{[\boldsymbol{p} + \boldsymbol{A}(t'')]^2}{2}\right) dt''. \tag{3.9}$$

L'apparition de cette phase dans l'amplitude de transition (3.8) fait que seuls quelques chemins quantiques participent significativement à la description du processus d'ionisation. Ces chemins quantiques sont ceux pour lesquels la phase $S_{\boldsymbol{p}}(t', t)$ est *stationnaire*. Considérant que l'ionisation par effet tunnel a lieu à $t = t_0$, la condition d'une phase

stationnaire implique la conservation de l'énergie. En effet :

$$\nabla_{t_0} S_{\boldsymbol{p}}(t', t_0) = \frac{[\boldsymbol{p} + \boldsymbol{A}(t_0)]^2}{2} + I_P = 0. \tag{3.10}$$

Ce modèle est donc adapté pour décrire le régime tunnel adiabatique dans lequel l'énergie de l'électron reste fixée à $-I_P$ lors de la traversée de la barrière. On notera que le modèle a été étendu au régime non-adiabatique [Klaiber 15]. Néanmoins, dans la version ici présentée, l'approche SFA n'est rien d'autre que la version quantique du modèle "Simpleman", dans laquelle est pris en compte le fait que l'électron est initialement lié dans un état quantique d'énergie $-I_P$. En effet, si on pose $I_P = 0$, l'équation (3.10) devient :

$$\boldsymbol{p} = -\boldsymbol{A}(t_0), \tag{3.11}$$

qui n'est rien d'autre que la relation établie précédemment entre moment asymptotique et potentiel-vecteur au moment de l'ionisation.
L'approche SFA consiste donc à résoudre l'équation (3.10) afin de trouver les temps d'ionisation t_0 associés à $\boldsymbol{p}$ fixé. Comme $I_P > 0$, les solutions t_0 sont complexes. On considère que l'électron arrive dans l'espace réel à l'instant $t_0^r = \mathfrak{Re}(t_0)$, correspondant à la sortie du tunnel. La partie imaginaire de t_0, $\mathfrak{Im}(t_0)$, est interprétée comme le temps nécessaire pour traverser la barrière tunnel [Popov 04, Smirnova 14].
À tout instant t, le moment cinétique $\boldsymbol{k}(t)$ de l'électron est relié au moment canonique $\boldsymbol{p}$ de ce dernier par :

$$\boldsymbol{k}(t) = \boldsymbol{p} + \boldsymbol{A}(t) \tag{3.12}$$

Partant de l'équation (3.12), il est possible de déterminer les trajectoires issues du modèle SFA, appelées orbites quantiques [Milošević 06, Salieres 01], menant à un moment asymptotique $\boldsymbol{p}$ fixé :

$$\boldsymbol{r}(t) = \boldsymbol{p}(t - t_0) + \int_{t_0}^{t} \boldsymbol{A}(t')dt' \tag{3.13}$$

Ces trajectoires peuvent être interprétées comme les chemins de Feynman qui vont contribuer le plus à l'amplitude d'ionisation. La probabilité d'ionisation s'obtient en intégrant sur tous les chemins possibles, chacun d'entre eux étant associé à une amplitude (3.8). On a alors :

$$\mathcal{P}_{\boldsymbol{p}}(\tau) \propto \left| \sum_{\substack{t_0 \\ \dot{S}_{\boldsymbol{p}}(\tau, t_0) = 0}} e^{iS_{\boldsymbol{p}}(\tau, t_0)} \right|^2 \tag{3.14}$$

où la dépendance en p du préfacteur dipolaire entrant dans la définition de l'amplitude (3.8) a été négligée, sachant que ce dernier influence de façon relativement uniforme selon $\boldsymbol{p}$ l'amplitude de transition et ne change donc pas significativement la forme de la

distribution d'électrons ionisés $\mathcal{P}_{\boldsymbol{p}}(\tau)$.
Nous verrons par la suite que bien que négligeant l'effet du potentiel sur la dynamique électronique, l'approche SFA donne une évaluation quantitative assez fiable de la distribution d'électrons éjectés, pour autant que l'on soit en régime de champ fort. De plus, elle donne aussi une image intuitive de la dynamique. En effet, la trajectoire complexe (eq.3.13), projetée dans l'espace réel, est définie comme :

$$\boldsymbol{r}_{orb}(t) = \mathfrak{Re}\left[\boldsymbol{p}(t-t_0) + \int_{t_0}^{t} \boldsymbol{A}(t')dt'\right]. \tag{3.15}$$

On illustre dans la Figure 3.3 les trajectoires SFA résultantes de l'interaction d'un système de potentiel d'ionisation $I_P = 0.33$ u.a. avec la même impulsion laser que dans la Figure 3.1. Comme dans le modèle « Simpleman », chaque demi-cycle optique engendre

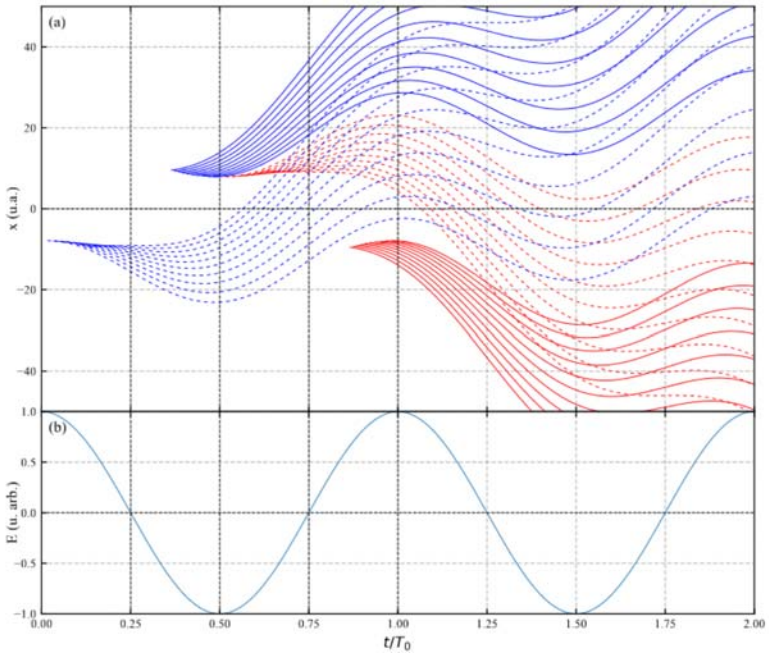


Figure 3.3 – *Trajectoires des électrons ionisés obtenues par le modèle SFA pour un champ polarisé linéairement selon $\hat{\boldsymbol{x}}$ d'intensité maximale $I = 3 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ et de pulsation $\omega = 0.057$ u.a. (a) : En bleu sont représentées les trajectoires ionisées au cours du 1^{er} demi-cycle optique, en rouge celle qui sont ionisées au cours du 2^{nd} demi-cycle optique. Les trajectoires directes sont représentées en pointillé tandis que les trajectoires indirectes sont représentées en trait plein. (b) Valeur du champ au cours du temps.*

deux familles de trajectoires, les directes et les indirectes. Cependant, on voit ici que les trajectoires SFA ne naissent pas en $x = 0$. Ceci est dû au fait que les orbites complexes de-

viennent réelles à la sortie du tunnel, dont la position est obtenue grâce à l'équation (3.15) où t_0 est complexe et $t \in [\mathfrak{Re}(t_0), 2T]$. Cela est d'ailleurs cohérent avec l'image intuitive du processus tunnel schématisé dans la Figure 2.1. On notera en ce sens que dans le cas où $I_P = 0$ – ce qui est bien entendu irréaliste –, les trajectoires SFA et « Simpleman » coïncident exactement, sachant qu'il n'y a plus dans ce cas de barrière coulombienne.
Au-delà d'une description de l'ionisation tunnel adiabatique réaliste, SFA présente l'avantage d'inclure les effets d'interférences entre trajectoires menant au même moment asymptotique $\boldsymbol{p}$. On a alors affaire à deux types d'interférences : (i) les interférences intra-cycle entre trajectoires directes et indirectes émises au cours du même cycle optique, et (ii) les interférences inter-cycle dues au fait que le même processus d'ionisation se reproduit de façon exactement identique au cours de chaque cycle optique composant l'impulsion laser. Il est bien connu que (ii) mène à l'apparition de pics dans le spectre de photoélectrons, séparés par l'énergie d'un photon – la période temporelle $T = 2\pi/\omega$ du champ laser se traduit dans l'espace des fréquences (énergies) par la période spectrale ω. Ces pics reflètent les interférences constructives entre trajectoires dont les temps d'ionisation sont séparés de T, et sont dits pics ATI pour Above-Threshold Ionization [Agostini 79]. Nous verrons dans la seconde partie de cette thèse que les interférences intra-cycle (i) entre trajectoires directes et indirectes mènent à une structuration angulaire de la distribution de photoélectrons, et sont très sensibles à l'éventuelle nature chirale du potentiel ionique.

Chapitre 4

Difficultés propres à une description *ab initio*

Bien que les modèles « Simpleman » et SFA permettent de bien appréhender et décrire globalement la dynamique électronique inhérente à l'interaction lumière-matière en champ fort, il n'en reste pas moins que toutes deux négligent l'influence du potentiel ionique sur le mouvement de l'électron. On comprend que cette influence doit être significative dans le cas de processus ionisants menant à l'éjection d'électrons lents qui restent à proximité du coeur ionique pendant un laps de temps considérable avant d'atteindre la zone asymptotique. Cela a d'ailleurs été montré par comparaison de distributions d'électrons expérimentales et théoriques [Blaga 09, Quan 09], ainsi que dans le processus de génération d'harmoniques près du seuil d'ionisation [Shafir 12]. De façon tout aussi évidente, on ne peut espérer que Simpleman ou SFA permettent la description d'observables chiroptiques directement liées à la nature chirale du potentiel ionique [Dreissigacker 14]. Il faut donc remédier à cela en procédant, pour autant que possible, à une description *ab initio* de l'interaction. Une telle description consiste à résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Cependant, nous allons voir que la mise en pratique de cette résolution se heurte rapidement à des difficultés d'ordre pratique et que la simulation de l'ionisation d'une molécule en champ fort est encore aujourd'hui un challenge.

Pour une géométrie nucléaire fixée, l'équation de Schrödinger dépendante du temps (ESDT) s'écrit :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(q_1,..,q_{N_e},t) = H\psi(q_1,..,q_{N_e},t) \tag{4.1}$$

où $\psi(q_1,..,q_{N_e},t)$ est la fonction d'onde du système à N_e électrons et H est l'Hamiltonien du système perturbé par le champ laser. q_i est la coordonné généralisée de l'électron e_i, incluant la variable de spin. De façon générale, on peut décomposer H en deux parties :

$$H = H_0 + V_{int}(t) \tag{4.2}$$

où H_0 est l'hamiltonien du système au repos et V_{int} l'opérateur d'interaction de ce système avec le champ extérieur. Si on considère le cas général d'une molécule composée de N_e électrons de coordonnées $\{\boldsymbol{r}_i\}$ et de N_n noyaux fixés aux positions $\{\boldsymbol{R}_N\}$, l'Hamiltonien non-relativiste du système au repos s'écrit :

$$H_0 = \sum_i^{N_e} \left(\underbrace{-\frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla}_i^2 + \sum_N^{N_n} \frac{-Z_N}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_N|}}_{h_i} + \underbrace{\sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}}_{V_{ie}} \right) \tag{4.3}$$

où h_i est l'hamiltonien monoélectronique incluant l'énergie cinétique de l'électron i et son interaction avec les N_n noyaux composant la molécule. V_{ie} est le potentiel d'interaction de l'électron e_i avec le reste du cortège électronique. Avant interaction avec le champ extérieur, $\psi(q_1, .., q_{N_e}, t = 0)$ se réduit à la fonction d'onde multiélectronique fondamentale de la molécule, $\psi_0(q_1, .., q_{N_e})$, qui fera office de condition initiale pour résoudre l'ESDT (4.4). Cette dernière fonction est solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (ESIT), également appelée équation aux valeurs propres :

$$H_0\psi_0(q_1, .., q_{N_e}) = \varepsilon\psi_0(q_1, .., q_{N_e}). \tag{4.4}$$

Dans le cadre de l'approximation dipolaire, le potentiel d'interaction $V_{int}(t)$ s'exprime différemment selon la jauge utilisée pour décrire les champs électrique $\mathbf{E}(t)$ et magnétique $\mathbf{B}(t)$ associés à l'impulsion laser [Cohen-Tannoudji 73]. Dans la jauge dite *des vitesses* on a :

$$V_{int}(t) = -i\boldsymbol{A}(t) \cdot \sum_i^{N_e} \nabla_i \tag{4.5}$$

tandis que dans la jauge *des longueurs* (déjà évoquée) :

$$V_{int}(t) = \boldsymbol{E}(t) \cdot \sum_i^{N_e} \boldsymbol{r}_i. \tag{4.6}$$

Les probabilités d'ionisation et distributions d'électrons éjectés s'obtiennent à partir de la fonction d'onde totale en fin d'interaction, $\psi(q_1, .., q_{N_e}, t = \tau)$, pour autant que l'ESDT (4.4) puisse être résolue.

Cette formulation multi-électronique de l'interaction laser-matière n'a à ce jour été mise en pratique que pour des systèmes bi-électroniques du type He ou H_2. La résolution de l'ESDT se fait alors par intégration directe de l'équation (4.4) sur une grille spatiale et temporelle (voir *e.g.* [Parker 07]) ou en utilisant une méthode spectrale qui consiste à développer $\psi(q_1, q_2, t)$ sur une base aussi complète que possible d'états propres de H_0,

incluant les états simplement et doublement excités ou ionisés accessibles lors de l'interaction (voir *e.g.* [Laulan 03, Marante 17]). Ces méthodes ont principalement été appliquées dans le domaine VUV de longueurs d'onde où le continuum est atteint par absorption d'un ou deux photons [González-Castrillo 12, Malegat 12, Marante 17]. Leur application aux domaines visible et infra-rouge est beaucoup plus restreinte (voir cependant [Majety 15, Marante 17]). L'extension du paquet d'ondes électronique en cours d'ionisation y est énorme, de l'ordre de centaines d'unités atomiques, ce qui est extrêmement difficile à décrire en incluant la corrélation électronique.

La résolution *ab initio* de l'ESDT est un défi restant à relever pour des systèmes moléculaires avec $N > 2$. Les limitations sont bien entendu numériques, les ressources informatiques imposant certaines limites. En effet, la dimension de l'espace de Hilbert, reliée à la nature multi-électronique de la cible et l'extension considérable du paquet d'ondes électronique, ne peut pas être autant réduite par des considérations de symétrie comme dans les systèmes atomiques et/ou bicentriques, et devient prohibitive. Certaines méthodes tentant de contourner ces limitations voient le jour. Le développement d'approches hybrides ([Majety 15, Majety 17, Marante 17] et références internes) ou l'approche de la R-matrix dépendante du temps ([Lysaght 09] et références internes) sont en ce sens très prometteuses. Ces deux méthodes optimisent spatialement la description de la corrélation électronique en divisant l'espace en 2 régions distinctes : la région interne, englobant les centres nucléaires et dans laquelle la corrélation électronique est décrite de façon exacte, et la région externe où on ne considère plus qu'un électron ionisé dont l'interaction avec le reste du cortège électronique est décrite en terme d'un champ moyen s'additionnant au potentiel nucléaire. Ces approches restent néanmoins confrontées à des problèmes de convergence quasiment insurmontables dans le cas de systèmes réellement multicentriques.

Une façon de réduire significativement la difficulté du traitement est d'utiliser l'approximation de champ moyen pour décrire l'interaction électron-électron. Cela consiste à considérer que chaque électron est soumis, en plus de l'attraction nucléaire, au champ moyen créé par le reste du cortège électronique. Du fait de cette moyenne, la corrélation électron-électron est mal représentée mais l'approximation permet de décrire la dynamique multi-électronique du système en termes de processus monoélectroniques. Les approches Hartree-Fock (HF) ou DFT (pour Density Functional Theory) permettent d'exprimer l'état initial $\psi_0(q_1, .., q_{N_e})$ par un formalisme d'électrons indépendants. Dans les 2 cas, $\psi_0(q_1, .., q_{N_e})$ s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi_0(q_1, .., q_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \cdots & u_\nu(q1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \cdots & u_\nu(q2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(q_{N_e}) & u_\beta(q_{N_e}) & \cdots & u_\nu(q_{N_e}) \end{vmatrix} \tag{4.7}$$

respectant le principe de Pauli (deux électrons ne peuvent co-exister dans le même état quantique). Les fonctions $\{u_\gamma\}$ sont dites spin-orbitales. Elles sont le produit d'une fonction de l'espace (orbitale) $\varphi_\gamma(\boldsymbol{r}_i)$ et d'une fonction de spin $\chi_{m_{s_i}}$, où $m_{s_i} = \pm\frac{1}{2}$ est le nombre quantique de spin. L'approche HF consiste optimiser les spin-orbites et notamment leur partie spatiale de sorte à minimiser l'énergie $\varepsilon_0 = \langle\psi_0|H_0|\psi_0\rangle$ sous la contraintes $\langle u_\mu|u_\lambda\rangle = \delta_{\mu\lambda}$. L'optimisation se fait en résolvant le système d'équations couplées, dit de Hartree-Fock :

$$\left[h_i + \sum_\nu V_\nu^d(\boldsymbol{r}_i) - V_\nu^x(\boldsymbol{r}_i)\right]\varphi_\nu(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon_\nu\varphi_\nu(\boldsymbol{r}_i) \tag{4.8}$$

où $V_\nu^d(\boldsymbol{r}_i)$ est l'opérateur d'interaction bi-électronique direct (dit de Hartree) :

$$V_\nu^d(\boldsymbol{r}_i) = \int \varphi_\nu^*(\boldsymbol{r}_j)\frac{1}{r_{ij}}\varphi_\nu(\boldsymbol{r}_j)d\boldsymbol{r}_j \tag{4.9}$$

où r_{ij} est la distance entre les électrons i et j. Il représente le potentiel exercé par tous les électrons $e_{j\neq i}$ sur l'électron e_i. $V_\nu^x(\boldsymbol{r}_i)$ est l'opérateur d'échange bi-électronique, défini selon :

$$V_\nu^x(\boldsymbol{r}_i)f(\boldsymbol{r}_i) = \left[\int \varphi_\nu^*(\boldsymbol{r}_j)\frac{1}{r_{ij}}f(\boldsymbol{r}_j)d\boldsymbol{r}_j\right]\varphi_\nu(\boldsymbol{r}_i) \tag{4.10}$$

résultant de l'indiscernabilité des électrons. Lorsque le système commence à interagir avec le champ laser, la fonction d'onde totale $\psi(q_1, .., q_{N_e}, t)$ est décrite sous la forme d'un déterminant similaire à (4.7) mais dans lequel les fonctions d'espace dépendent du temps. On obtient alors les équations couplées communément appelées TDHF (pour *Time-Dependent Hartree-Fock*) :

$$i\frac{\partial\varphi_\nu(\boldsymbol{r}_i,t)}{\partial t} = \left[h_i + \sum_\nu V_\nu^d(\boldsymbol{r}_i,t) - V_\nu^x(\boldsymbol{r}_i,t) + V_{int}(t)\right]\varphi_\nu(\boldsymbol{r}_i,t) \tag{4.11}$$

Les conditions initiales de ce système sont les orbitales $\varphi_\nu(\boldsymbol{r}_i)$ obtenues par l'approche Hartree-Fock standard. La résolution du système de N_e équations couplées permet l'interprétation des observables en termes de dynamiques monoélectroniques associées à chaque orbitale. L'approche TDHF a été comparée à des approches *ab initio* dans le cas de l'hélium [Kulander 87, Pindzola 91]. Sa précision est difficile à quantifier [Hochstuhl 11, Pindzola 91] du fait de l'impossibilité à représenter la corrélation électronique par un seul déterminant. L'amélioration de cette description passe par l'expression de $\psi(q_1, .., q_{N_e}, t)$ comme une combinaison de configurations (déterminants). On parle alors de MultiConfigurational Time Dependent Hartree-Fock (MCTDHT)[Caillat 05, Hochstuhl 11]. MCTDHF est numériquement lourde à mettre en œuvre pour la description d'un processus ionisant en champ fort. Des approches visant à réduire la dimension de l'espace de Hilbert ont été mises en œuvre [Bauch 14, Hochstuhl 12, Sato 15], mais elles n'ont été appliquées qu'à

des cas plutôt académiques (systèmes simples de dimensionnalité réduite).

Une alternative aux approches TDHF et MCTDHF est l'utilisation de la théorie DFT et sa variante dépendante du temps TDDFT. Il s'agit encore d'une approche monodéterminantale de champ moyen, dans laquelle l'échange et la corrélation électroniques sont pris en compte au travers de fonctionnelles dites d'échange-corrélation. L'optimisation de l'état fondamental du système au repos conduit aux équations dites de Kohn-Sham (KS) :

$$\left[h_i + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}_j)}{r_{ij}} d\boldsymbol{r}_j + V^{xc}(\boldsymbol{r}_i)\right] \varphi_\nu(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon_\nu \varphi_\nu(\boldsymbol{r}_i) \tag{4.12}$$

très proches des équations de Hartree-Fock, mais dans lesquelles l'échange-corrélation est pris en compte via le potentiel $V^{xc}(\boldsymbol{r}_i)$. $\rho(\boldsymbol{r}_j)$ est la densité de l'électron j dans l'état fondamental :

$$\rho(\boldsymbol{r}_j) = \sum_\mu |\varphi_\mu(\boldsymbol{r}_j)|^2 \tag{4.13}$$

Lors de l'interaction avec la contrainte extérieure, le potentiel d'échange-corrélation ainsi que la densité et les orbitales dépendent du temps, et le système d'équations à résoudre devient :

$$i\frac{\partial \varphi_\nu(\boldsymbol{r}_i, t)}{\partial t} = \left[h_i + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}_j, t)}{r_{ij}} d\boldsymbol{r}_j + V^{xc}(\boldsymbol{r}_i, t) + V_{int}(t)\right] \varphi_\nu(\boldsymbol{r}_i, t) \tag{4.14}$$

Les valeurs des observables se déduisent ensuite de la densité totale ou en sommant de façon incohérente les processus inhérents à chaque orbitale KS. L'approche TDDFT a été appliquée à la description de processus non-linéaire lors de l'interaction d'agrégats avec des champs forts [Fennel 10, Wopperer 15]. L'approche a aussi été récemment mise en œuvre pour simuler l'interaction d'un champ fort dans le domaine infra-rouge avec des molécules de benzène [Wardlow 16], d'acétylène [Mulholland 18] et NO_2 [Monfared 18]. La dynamique électronique y a été couplée à une dynamique nucléaire, décrite classiquement dans les deux premiers travaux. Il s'agit donc là d'une avancée majeure dans le domaine de l'interaction de systèmes complexes avec des champs forts. Cependant, malgré l'optimisation des codes, les ressources numériques nécessaires pour implémenter TDDFT sont énormes et il n'est pas envisageable actuellement d'appliquer ce traitement à des molécules complexes orientées aléatoirement de façon routinière.

Afin de simplifier drastiquement la résolution de l'ESDT, il est possible d'utiliser l'approximation à un seul électron actif, dite SAE (pour Single Active Electron). On considère alors que les orbitales associées aux électrons autres que celui directement impliqué dans la dynamique n'évoluent pas au cours du temps. Pour que cette approximation soit valide, il faut donc que les effets multiélectroniques, pouvant par exemple donner lieu à des résonances auto-ionisantes, soient négligeables et que les transitions monoélectro-

niques dominent largement tout autre processus. Une séparation significative entre les niveaux d'énergie des différentes orbitales ainsi que la simulation de processus ionisants bien au-dessus du seuil d'ionisation sont donc favorables à l'approximation SAE. Dans ce cadre, les termes d'interaction électron-électron de l'équation (4.14) ne dépendent plus du temps :

$$i\frac{\partial\varphi_\nu(\boldsymbol{r}_i,t)}{\partial t} = \left[h_i + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}_j)}{r_{ij}} d\boldsymbol{r}_j + V^{xc}(\boldsymbol{r}_i) + V_{int}(t)\right]\varphi_\nu(\boldsymbol{r}_i,t). \tag{4.15}$$

Dans la pratique, les potentiels direct et d'échange sont généralement construits à partir de la densité électronique de l'état fondamental du système à cœur gelé. On fait de plus l'approximation que l'écrantage électronique dû aux électrons de cœur reste constant quelque soit l'état atteint par l'électron actif lors de son évolution. Formant alors le potentiel $V(\boldsymbol{r})$ comme la somme de tous les potentiels auxquels est soumis l'électron actif, on obtient une équation de Schrödinger de type monoélectronique :

$$i\frac{\partial\varphi_\nu(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = \left[-\frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla}^2 + V(\boldsymbol{r}) + V_{int}(t)\right]\varphi_\nu(\boldsymbol{r},t). \tag{4.16}$$

Lorsque le système cible est un atome, $V(\boldsymbol{r})$ est de symétrie radiale, et peut être décrit sous la forme d'un potentiel paramétrique : $V_{eff}(r) = -\frac{Z-N_e}{r} - \frac{Ae^{-Br}+(N_e-A)e^{-Cr}}{r}$ où Z est la charge du noyau, et $\{A, B, C\}$ sont des paramètres choisis de façon à ce que la diagonalisation de l'hamiltonien non perturbé reproduise bien l'état fondamental et les états simplement excités de la cible atomique considérée (voir [Bransden 03, Cloux 15, Leredde 12] et références internes). Il existe plusieurs approches numériques aptes à résoudre (4.16) dans le cas atomique [Johnson 80]. Dans le cas moléculaire, la symétrie sphérique est brisée et $V(\boldsymbol{r})$ devient anisotrope. Résoudre (4.16) dans le cas d'un champ fort est alors incomparablement plus difficile. Les méthodes de grilles [Cireasa 15] deviennent vite inadaptées du fait de leur lourdeur numérique. Les méthodes spectrales nécessitent une description complète des états liés et du continuum moléculaire, qui ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctions de base extrêmement flexibles. Cela a été fait par Decleva *et al.* qui ont utilisé une base de B-splines dans un cadre DFT où $V^x(\boldsymbol{r})$ découle d'une fonctionnelle d'échange statistique [Kadalbajoo 08, Petretti 10]. Alternativement, des résultats impliquant des modèles moléculaires monoélectroniques factices et faisant donc preuve de principe ont été publiés en 2011 par Demekhin *et al.* [Demekhin 11]. Leur approche est basée sur un développement multipolaire des orbitales $\varphi_\mu(\boldsymbol{r},t)$ sur une base d'harmoniques sphériques dont les parties radiales sont obtenues à tout instant t par une méthode de grille. Cette approche a été étendue récemment à l'étude de la dynamique de molécules complexes [Müller 18]. Le but de ma thèse a été de développer une troisième approche, basée sur une résolution spectrale de l'équation de Schrödinger (4.16), explicitée dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Approche spectrale pour la résolution de l'équation de Schrödinger moléculaire

L'approche développée utilise l'approximation SAE et vise donc à résoudre l'ESDT (4.16). Une approche de type spectral décompose l'orbitale $\varphi_\nu(\boldsymbol{r},t)$ sur une base de fonctions propres du système non-perturbé. Ici, ces fonctions de base ne sont rien d'autre que l'orbitale initiale $\varphi_\nu(\boldsymbol{r})$ augmentée de l'ensemble des orbitales virtuelles (non occupées dans l'état fondamental) $\varphi_{\mu\neq\nu}(\boldsymbol{r})$ du système. Les orbitales virtuelles, tout comme les orbitales occupées, résultent de la résolution HF ou DFT du système non perturbé. En effet, la résolution de (4.4) ou (4.16) se fait usuellement en décomposant les orbitales sur une base de $\mathcal{N}_c$ gaussiennes dites contractées, $\{\mathcal{G}_i(\boldsymbol{r})\}$, si bien que :

$$\varphi_\nu(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}_c} \alpha_i^\nu \mathcal{G}_i(\boldsymbol{r}) \tag{5.1}$$

Comme $\mathcal{N}_c$ est généralement supérieur au nombre N_e d'électrons de spin m_s donné, on obtient alors N_e orbitales occupées, participant au déterminant de Slater définissant l'état fondamental, et $\mathcal{N}_c - N_e$ orbitales non occupées, dites orbitales virtuelles. Tout processus d'excitation ou d'ionisation implique alors la transition de l'électron actif de l'orbitale occupée sur laquelle il se trouve initialement vers un orbitale virtuelle. Dans un cadre spectral SAE basé sur un calcul HF ou DFT des orbitales électroniques, la fonction d'onde $\varphi_\nu(\boldsymbol{r},t)$ est alors une combinaison linéaire s'écrivant :

$$\varphi_\nu(\boldsymbol{r},t) = a_\nu(t)\varphi_\nu(\boldsymbol{r})e^{-i\varepsilon_\nu t} + \sum_{\mu=1}^{\mathcal{N}_c-N_e} a_\mu(t)\varphi_\mu(\boldsymbol{r})e^{-i\varepsilon_\mu t}. \tag{5.2}$$

On notera que le spin est conservé dans le cadre SAE non-relativiste, si bien que $\varphi_\nu(\boldsymbol{r},t)$ ne se décompose que sur les orbitales $\varphi_\beta(\boldsymbol{r})$ avec $m_{s_\beta} = m_{s_\nu}$. Insérant cette décomposition dans l'ESDT (4.16) où l'on note $H_0 = \frac{1}{2}\nabla^2 + V$, on obtient :

$$\left[a_\nu(t)V_{int}(t) - i\dot{a}_\nu(t)\right]\varphi_\nu(\boldsymbol{r})e^{-i\varepsilon_\nu t} - i\sum_{\mu=1}^{\mathcal{N}_c-N_e}\left[a_\mu(t)V_{int}(t) - i\dot{a}_\mu(t)\right]\varphi_\mu(\boldsymbol{r})e^{-i\varepsilon_\mu t} = 0 \quad (5.3)$$

sachant que $\langle\varphi_\alpha|H_0|\varphi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha$. Projetant l'expression (5.3) sur φ_α, et utilisant le fait que les orbitales sont orthonormales (*i.e.* $\langle\varphi_\alpha|\varphi_\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$), on obtient :

$$\dot{a}_\alpha(t) = -ia_\nu(t)\,\langle\varphi_\alpha|V_{int}(t)|\varphi_\nu\rangle\,e^{-i(\varepsilon_\nu-\varepsilon_\alpha)t} - i\sum_{\mu=1}^{\mathcal{N}_c-N_e} a_\mu(t)\,\langle\varphi_\alpha|V_{int}(t)|\varphi_\mu\rangle\,e^{-i(\varepsilon_\mu-\varepsilon_\alpha)t}. \quad (5.4)$$

On a donc un système de $(\mathcal{N}_c - N_e + 1)$ équations différentielles couplées liant les amplitudes de transition $\{a_\alpha(t)\}$ avec $\alpha = \nu$ ou $\alpha = \mu \neq \nu$. Postulant a priori que l'on sache calculer les éléments de transition dipolaire $\langle\varphi_\alpha|V_{int}(t)|\varphi_\nu\rangle$, la résolution de l'ESDT consiste donc à résoudre ce système différentiel, avec pour condition initiale $a_\alpha(t=0) = \delta_{\alpha\nu}$.

Nous avons mentionné que les orbitales occupées et virtuelles sont obtenues comme des combinaisons linéaires de gaussiennes contractées. À leur tour, ces gaussiennes sont des combinaisons linéaires de gaussiennes dites primitives, $\{g_\eta(\boldsymbol{r})\}$, localisées sur un même centre nucléaire de la molécule. La plupart des programmes de chimie quantique utilisent des gaussiennes primitives cartésiennes, de la forme : $g_\eta(\boldsymbol{r}) = \mathcal{N}_\eta x^{n_\eta} y^{l_\eta} z^{m_\eta} e^{-\alpha_\eta r^2}$. Alors, les orbitales électroniques ne sont rien d'autre que des combinaisons linéaires de fonctions primitives exponentiellement décroissantes avec r. Aussi, il est pertinent de se demander si de telles fonctions sont vraiment aptes à décrire via le développement (5.2) un paquet d'ondes ionisant qui s'étend sur une échelle de r de plus en plus grande au fur et à mesure que t augmente. Prenant H_2^+ pour exemple, nous avons procédé à un calcul HF utilisant une base 6-311++G** [Krishnan 80] augmentée d'une base de fonctions diffuses de Rydberg, de symétries s et p et d'exposants gaussiens 0.015 et 0.005, localisées au centre de masse de la molécule. La distance internucléaire a été fixée à $R = 2$ u.a., distance d'équilibre de H_2^+. Afin d'estimer l'extension spatiale des orbitales virtuelles censées représenter le paquet électronique ionisant, on a alors calculé la partie isotrope de ces orbitales, définie comme :

$$f_{\mu,00}(r) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta\,\sin(\theta)\varphi_\mu(\boldsymbol{r})Y_0^0(\theta,\varphi) \quad (5.5)$$

où (θ,φ) sont les variables angulaires sphériques usuelles et $Y_0^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ l'harmonique sphérique de moments cinétiques ($l = 0$, $m = 0$). On reporte dans la Figure 5.1 les fonctions $r f_{\mu,00}(r)$ (dont le carré donne les densités de probabilité radiale isotrope) pour les diverses orbitales virtuelles φ_μ résultant du calcul HF. Il est clair dans cette figure qu'au-

delà de $r \sim 30$ u.a., $r f_{\mu,00}(r) \sim 0$, si bien que l'ensemble des orbitales virtuelles ne pourra pas décrire un électron sortant issu d'un processus ionisant, et ce malgré l'addition de fonctions de Rydberg diffuses à la base de gaussiennes primitives. Il avait déjà été souligné dans [Pons 00b, Pons 00a] que toute base de fonctions primitives exponentiellement décroissantes étaient inadaptée à une description précise de processus ionisants dans les collisions ion-atome. Nous nous sommes alors inspirés de ces travaux pour proposer une approche plus adéquate à la description de processus ionisants moléculaires.

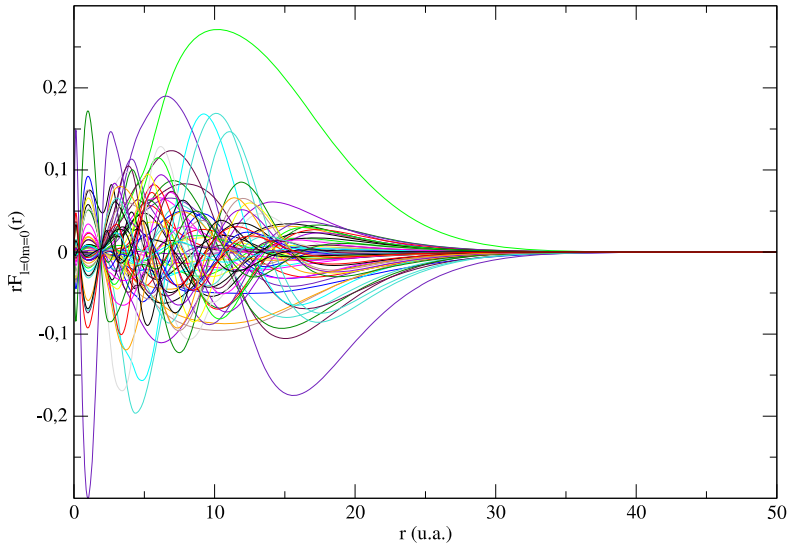


Figure 5.1 – *Illustration de la partie radiale isotrope des orbitales virtuelles obtenues pour la molécule H_2^+ avec un calcul Hartree-Fock utilisant une base 6-311++G** [Krishnan 80] augmentée d'une base de fonctions diffuses de Rydberg, de symétries s et p et d'exposants gaussiens* 0.015 *et* 0.005*, localisées au centre de masse de la molécule. La distance internucléaire a été fixée à $R = 2$ u.a., distance d'équilibre de H_2^+.*

I Résolution de l'équation aux valeurs propres moléculaires : approche monocentrique

Une des solutions immédiates à l'inadéquation de la base primitive introduite est de l'augmenter encore par addition de fonctions diffuses localisées sur un seul centre (réel ou virtuel). Toutefois, cette solution s'est déjà montrée inefficace dans le cas de systèmes

atomiques : augmenter l'ensemble de fonctions diffuses, mais toujours exponentiellement décroissantes, ne conduit qu'à l'amélioration de la représentation des états de Rydberg [Pons 00a]. Alternativement, on peut penser à augmenter la dimension des bases centrées sur chaque centre nucléaire de la molécule, tendant (à la limite) à introduire des bases formellement complètes comme les B-splines. Alors, la base totale est sur-complète, et la diagonalisation de l'hamiltonien moléculaire, visant à obtenir les orbitales moléculaires, est impossible – les recouvrements entre bases centrées sur différents centres nucléaires tendant vers 1. Il est finalement clair qu'une solution viable, précédemment employée par Decleva *et al.* [Brosolo 92] et Demekhin *et al.* [Demekhin 11], consiste à adopter une approche monocentrique dans laquelle une seule base primitive, aussi complète que possible, est centrée en un seul point de la molécule – généralement, le centre de masse moléculaire.

On utilise alors la complétude de la base d'harmoniques sphériques pour décomposer toute orbitale selon :

$$\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) = \sum_l \sum_{m=-l}^{l} f^\alpha_{l,m}(r)\mathcal{Y}^m_l(\boldsymbol{\Omega_r}) \tag{5.6}$$

où $\Omega_{\vec{r}} = (\theta, \varphi)$ et les $\{\mathcal{Y}^m_l\}$ sont les harmoniques sphériques réelles définies comme :

$$\mathcal{Y}^m_l(\Omega_{\vec{r}}) = \begin{cases} Y^m_l(\Omega_{\vec{r}}) & \text{si } m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y^{|m|}_l(\Omega_{\vec{r}}) + (-1)^{|m|}Y^{-|m|}_l(\Omega_{\vec{r}})\right) & \text{si } m > 0 \\ \frac{-i}{\sqrt{2}}\left(Y^{|m|}_l(\Omega_{\vec{r}}) - (-1)^{|m|}Y^{-|m|}_l\right)(\Omega_{\vec{r}}) & \text{si } m < 0 \end{cases} \tag{5.7}$$

avec $Y^m_l(\Omega_{\vec{r}})$, les harmoniques complexes usuelles [Cohen-Tannoudji 73]. Nous pourrons utiliser l'écriture synthétique suivante :

$$\mathcal{Y}^m_l(\Omega_{\vec{r}}) \quad = \quad \sum_{\substack{m_i \\ |m_i|=|m|}} y_{m,m_i} Y^m_l(\Omega_{\vec{r}}) \tag{5.8}$$

où

$$y_{m,m_i} = \begin{cases} 1 & \text{si } m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \text{si } m > 0 \text{ et } m_i = |m| \\ (-1)^{|m|}\frac{1}{\sqrt{2}} & \text{si } m > 0 \text{ et } m_i = -|m| \\ \frac{-i}{\sqrt{2}} & \text{si } m < 0 \text{ et } m_i = |m| \\ -(-1)^{|m|}\frac{-i}{\sqrt{2}} & \text{si } m < 0 \text{ et } m_i = -|m|. \end{cases}$$

Le calcul des orbitales du système non perturbé, $\{\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})\}$, consistera alors à résoudre les équations HF ou DFT afin de trouver les parties radiales $f^\alpha_{l,m}(r)$ intervenant dans le développement multipolaire (5.6). On rappelle que les orbitales sont solutions de l'équation

aux valeurs propres :

$$H_0\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right]\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_\alpha\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}). \tag{5.9}$$

Le développement multipolaire de $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$ implique alors, pour la faisabilité du calcul, celui du potentiel total $V(\boldsymbol{r})$ selon :

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{l_{pot}} \sum_{m_{pot}=-l_{pot}}^{l_{pot}} V_{l_{pot}}^{m_{pot}}(r)\mathcal{Y}_{l_{pot}}^{m_{pot}}(\theta,\varphi). \tag{5.10}$$

Comme évoqué précédemment lors de l'introduction de l'approche SAE, $V(\boldsymbol{r})$ se réfère au potentiel de champ moyen ressenti par un électron dans l'état fondamental du système non perturbé. Aussi, on procède en amont à un calcul standard (HF ou DFT) de cet état, utilisant une base usuelle de gaussiennes primitives aptes à reproduire précisément les orbitales occupées. On reconstruit alors le potentiel $V(\boldsymbol{r})$ comme la somme de l'interaction électron-noyaux et des termes direct et d'échange d'interaction électron-électron, conformément à (4.15). On utilise généralement pour le terme d'échange une approximation statistique, dite X_α, introduite par Slater et Johnson [Slater 72], où $V_{X\alpha}^x(\boldsymbol{r}) = -\frac{3}{2}\alpha\left(\frac{3\rho(\boldsymbol{r})}{\pi}\right)^{1/3}$, avec $\rho(\boldsymbol{r})$ la densité électronique associée à l'état fondamental. Le paramètre α est variable. Lorsque $\alpha = 2/3$, on retrouve l'expression bien connue de la densité locale [Kohn 65], alors que lorsque $\alpha = 1$, $V_{X\alpha}^x(\boldsymbol{r})$ coïncide avec l'expression donnée par Slater [Slater 51]. Dans la pratique, on utilise $\alpha = 0.75$ sachant que cette valeur permet de retrouver une énergie d'état fondamental proche des valeurs expérimentales pour des atomes de charge nucléaire Z =1–30 [Schwarz 72]. Cependant, la limite asymptotique du potentiel ainsi reconstruit est incorrecte. En effet, alors que nous devrions avoir $V_{X\alpha}^x(\boldsymbol{r}) \underset{r\to\infty}{\to} -\frac{1}{r}$, $V_{X\alpha}^x(\boldsymbol{r}) \underset{r\to\infty}{\to} e^{-cr/3}$ sachant que le comportement asymptotique de $\rho(\boldsymbol{r})$ est e^{-cr}. On corrige alors le comportement asymptotique erroné de $V_{X\alpha}^x(\boldsymbol{r})$ en imposant le comportement coulombien de $V(\boldsymbol{r})$ selon la méthode dite de "Latter tail" [Latter 55] : $V(\boldsymbol{r}) = \sum_N^{N_n} \frac{-Z_N}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_N|} + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j|}d\boldsymbol{r}_j + V_{X\alpha}^x(\boldsymbol{r})$ lorsque $V(\boldsymbol{r}) < -\frac{1}{r}$, $V(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{r}$ sinon. Cette reconstruction de potentiel a été mise en œuvre au cours de cette thèse pour CO_2 [Uzan 20b] et a été appliquée à d'autres systèmes atomiques et moléculaires par l'équipe du CELIA [Azoury 19].

Le potentiel étant reconstruit, on obtient alors ses parties radiales multipolaires par projection sur les harmoniques sphériques réelles :

$$V_{l_{pot}}^{m_{pot}}(r) = \int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi} V(\boldsymbol{r})\mathcal{Y}_{l_{pot}}^{m_{pot}}(\theta,\varphi)\sin(\theta)d\theta d\varphi. \tag{5.11}$$

Dans la pratique, ces intégrales sont faites par quadratures numériques de Simpson, uti-

lisant des grilles uniformes en θ et φ avec un espacement $\Delta\theta = \Delta\varphi = 0.5°$. Aussi, on a préalablement défini une grille en r, s'étendant de $r = 0$ à $r = r_{max}$, avec typiquement r_{max}=200 u.a. Cette dernière grille n'est pas forcément uniforme, et l'espacement des points est réduit au niveau des positions des centres nucléaires où $V(\boldsymbol{r})$ présente des pics. Nous illustrerons ceci plus avant dans le manuscrit.
L'équation (5.9) définissant les orbitales est alors résolue en décomposant ces dernières sur un ensemble de fonctions primitives $\{\phi_{il_im_i}(\boldsymbol{r})\}$, produits de parties radiales (pas forcément gaussiennes comme dans les approches HF et DFT standards) et d'harmoniques sphériques :

$$\phi_i l_i m_i(\boldsymbol{r}) = \chi_i(r)\mathcal{Y}_{l_i}^{m_i}(\theta,\varphi). \tag{5.12}$$

De façon similaire à (5.6), on a alors :

$$\varphi_\nu(\boldsymbol{r}) = \sum_{i,l_i,m_i} C_{\nu,il_im_i}\phi_i l_i m_i(\boldsymbol{r}) \tag{5.13}$$

qui, inséré dans (5.9), donne :

$$\sum_{i,l_i,m_i} C_{\nu,il_im_i} H_0\phi_{il_im_i}(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_\nu \sum_{i,l_i,m_i} C_{\nu,il_im_i}\phi_{il_im_i}(\boldsymbol{r}). \tag{5.14}$$

Projetant cette dernière équation sur la fonction primitive $\phi_{jl_jm_j}(\boldsymbol{r})$, on a alors :

$$\sum_{i,l_i,m_i} C_{\nu,il_im_i} \langle\phi_{jl_jm_j}|H_0|\phi_{il_im_i}\rangle = \varepsilon_\nu \sum_{i,l_i,m_i} C_{\nu,il_im_i} \langle\phi_{jl_jm_j}|\phi_{il_im_i}\rangle . \tag{5.15}$$

Introduisant les matrices de recouvrement $\mathcal{S}$, avec $\mathcal{S}_{ji} = \langle\phi_{jl_jm_j}|\phi_{il_im_i}\rangle$, d'hamiltonien $\mathcal{H}_0$, avec $\mathcal{H}_{0_{ji}} = \langle\phi_{jl_jm_j}|H_0|\phi_{il_im_i}\rangle$, on voit alors que résoudre l'équation aux valeurs propres (5.9) revient à résoudre l'équation aux valeurs propres généralisée :

$$\mathcal{H}_0\mathcal{C} = \mathcal{E}\mathcal{S}\mathcal{C} \tag{5.16}$$

où $\mathcal{E}$ est le vecteur des énergies propres ε_ν tandis que $\mathcal{C}$ est la matrice des coefficients C_{ν,il_im_i}.
Avant de mettre en pratique cette résolution, nécessitant le calcul des éléments de matrice de $\mathcal{S}$ et $\mathcal{H}_0$, il reste à définir les parties radiales des fonctions primitives.

I. 1 Discrétisation du continuum moléculaire

Nous avons déjà discuté le fait qu'introduire des parties radiales exponentiellement décroissantes avec r était inadéquat à une bonne représentation des fonctions du continu composant un paquet d'ondes ionisant. De façon plus fondamentale, il est certain qu'on

ne pourra, avec un ensemble de dimension finie de fonctions primitives, décrire un continu qui, par définition, est infini et indénombrable. Cela revient en fait à dire qu'on ne pourra décrire le mouvement d'un électron libre jusque dans la limite $r \to \infty$. Comme dans toute approche visant à décrire un processus ionisant par résolution de l'ESDT [Pons 00b, Brosolo 92, Demekhin 11], on est alors amené à revoir à la baisse nos prétentions, et seulement chercher à décrire l'expansion du paquet d'ondes dans une région limitée de l'espace, définie par $0 \leq r \leq r_{max}$. r_{max} doit néanmoins être assez grand pour inclure la dynamique d'interaction (*i.e.* la région où les transitions lié-libre opèrent) et même atteindre la zone asymptotique dans laquelle plus aucun processus inélastique n'intervient et s'établit la forme définitive de la distribution d'électrons éjectés.

On définit alors une boîte sphérique hermétique de rayon r_{max}, de laquelle l'électron ne peut s'échapper. Typiquement, $r_{max} = 200$ u.a. En fait, réduire ainsi l'espace des coordonnées revient à remplacer le potentiel $V(\boldsymbol{r})$ pour $r \geq r_{max}$ par une barrière de potentiel infinie puisque la boîte est hermétique. Cela est schématisé dans la Figure 5.2. Les états propres de H_0 sont alors les modes stationnaires de cette boîte : bien que le spectre électronique reste infini, il devient dénombrable, y compris pour sa partie d'énergie positive. En effet, dans la région $r \geq r_{max}$ où le potentiel est infini, toute fonction d'onde doit nécessairement s'annuler.

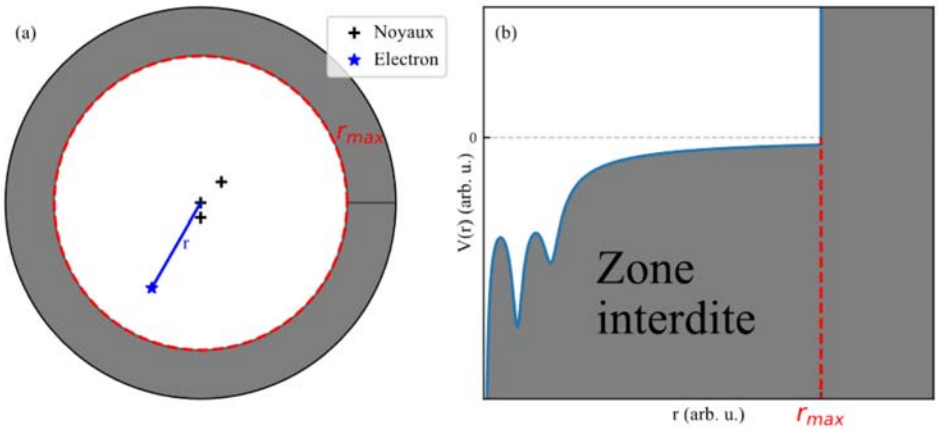


Figure 5.2 – *Vision schématique du potentiel modifié par l'ajout d'une barrière d'hauteur infinie en r_{max}. (a) La dynamique est limitée à la sphère de rayon r_{max}. (b) Coupe radiale du potentiel.*

Mais si l'on considère un état du continu de vecteur d'onde $k = \sqrt{2\varepsilon_\nu}$ et de moments cinétiques l et m bien définis dans la limite des r grands, où le potentiel a la forme

coulombienne $-\frac{1}{r}$, on sait que [Dill 74] :

$$\varphi_{klm}(\boldsymbol{r}) \underset{r\to\infty}{=} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\frac{1}{kr}\sum_{l'm'}\left(\sin\left[kr-\frac{l'\pi}{2}-\frac{1}{k}\ln(2kr)+\omega_c\right]\delta_{ll'}\delta_{mm'}\right.$$
$$\left.+\cos\left[kr-\frac{l'\pi}{2}-\frac{1}{k}\ln(2kr)+\omega_c\right]K_{ll'mm'}\right)Y_{l'}^{m'}(\Omega_{\vec{r}}) \qquad (5.17)$$

où les indices (klm) correspondent au seul indice ν précédent. Le premier terme de (5.17) correspond à l'onde (incidente) coulombienne de moments cinétiques asymptotiques bien définis, alors que le deuxième correspond aux ondes irrégulières de moments $(l',m') \neq (l,m)$ issues de la diffusion de l'onde incidente sur le coeur moléculaire non sphérique. L'amplitude de diffusion est encodée dans la matrice $\mathbf{K}$ réelle et symétrique. On comprend intuitivement la symétrie de cette matrice sachant que si la diffusion engendre une onde de moments (l_2,m_2) à partir de (l_1,m_1), il est logique d'engendrer (l_1,m_1) à partir de (l_2,m_2) dans les mêmes proportions. $\omega_c = +arg\Gamma(l'+1-\frac{i}{k})$ est le déphasage coulombien dû au potentiel isotrope $-\frac{1}{r}$ à grande portée. Au-delà du comportement asymptotique attendu (5.17), la résolution de l'équation aux valeurs propres généralisée (5.16) conduit à l'expression de $\varphi_{klm}(\boldsymbol{r})$ à tout r :

$$\varphi_{klm}(\boldsymbol{r}) = \sum_{l',m'}\psi_{kll'mm'}(r)Y_{l'}^{m'}(\Omega_r) \qquad (5.18)$$

où, par rapport à (5.13) et (5.12), $\psi_{kll'mm'}(r) = \sum_{i,l_i,m_i} C_{\nu,il_im_i}\chi_i(r)\delta_{l'l_i}\delta_{m'm_i}$. De façon conforme à (5.17), le comportement asymptotique de $\psi_{kll'mm'}(r)$ est :

$$\psi_{kll'mm'}(r) \underset{r\to\infty}{\to} J_{l'}(kr)A_{kll'mm'} + G_{l'}(kr)B_{kll'mm'} \qquad (5.19)$$

où $A_{kll'mm'}$ et $B_{kll'mm'}$ sont des constantes réelles et $J_{l'}(kr) \underset{r\to\infty}{\to} \frac{1}{kr}\sin(kr-l'\frac{\pi}{2}+\omega_c)$ tandis que $G_{l'}(kr) \underset{r\to\infty}{\to} \frac{1}{kr}\cos(kr'-l'\frac{\pi}{2}+\omega_c)$. La limite précédente devient alors :

$$\psi_{kll'mm'}(r) \underset{r\to\infty}{\to} \frac{1}{kr}\sqrt{A_{kll'mm'}^2+B_{kll'mm'}^2}\left(\sin(kr-l'\frac{\pi}{2}+\omega_c)\frac{A_{kll'mm'}}{\sqrt{A_{kll'mm'}^2+B_{kll'mm'}^2}}\right.$$
$$\left.+\cos(kr-l'\frac{\pi}{2}+\omega_c)\frac{B_{kll'mm'}}{\sqrt{A_{kll'mm'}^2+B_{kll'mm'}^2}}\right) \qquad (5.20)$$

Les parties de type $\frac{A}{\sqrt{A^2+B^2}}$ et $\frac{B}{\sqrt{A^2+B^2}}$ peuvent être assimilées à $\cos(\eta_{kll'mm'})$ et $\sin(\eta_{kll'mm'})$ respectivement, si bien que :

$$\psi_{kll'mm'}(r) \underset{r\to\infty}{\to} \frac{1}{kr}\sin(kr-l'\frac{\pi}{2}+\omega_c+\eta_{kll'mm'}) \qquad (5.21)$$

$\eta_{kll'mm'}$ est donc assimilable au déphasage induit par le potentiel moléculaire à courte portée, venant se superposer au déphasage coulombien ω_c dû à la partie isotrope coulombienne du potentiel à longue portée.
La boîte hermétique de rayon r_{max} ne laissant subsister que les modes stationnaires tels que $\psi_{kll'mm'}(r_{max}) = 0$, on a alors :

$$kr_{max} - l'\frac{\pi}{2} + \omega_c + \eta_{kll'mm'} = j\pi, \text{ avec } j \in \mathbb{N}^*. \tag{5.22}$$

Négligeant dans cette expression tous les termes autres que kr_{max} puisque r_{max} est (très) grand, on observe que le confinement de l'électron permet de connaître, a priori de tout calcul explicite, les modes stationnaires subsistant dans la boîte. Leur vecteur d'onde est donné par :

$$k_j = j\frac{\pi}{r_{max}}. \tag{5.23}$$

On connaît aussi la densité d'états discrétisés, dite espérée, que l'on doit obtenir sur l'échelle des vecteurs d'onde pour une symétrie (l, m) donnée : $d_{l,m} = \frac{\Delta j}{\Delta k}$ avec $\Delta j = 1$ et $\Delta k = k_{j+1} - k_j$, soit $d_{l,m} = \frac{r_{max}}{\pi}$. On remarquera que dans le cas d'une boîte infiniment grande, $r_{max} \to \infty$, on retrouve comme attendu un spectre réellement continu puisque $d_{l,m} \to \infty$.
On notera donc enfin que la description du continu inhérente au confinement spatial de l'électron est autrement plus rigoureuse que celle entreprise dans les calculs impliquant une ensemble de fonctions exponentiellement décroissantes mais s'étendant formellement jusqu'à l'infini. Il n'en reste pas moins qu'il faut maintenant introduire un ensemble de fonctions primitives de base $\{\phi_{il_im_i}(\boldsymbol{r})\}$ assez flexible et complet de façon à reproduire convenablement *tous* les modes stationnaires attendus selon (5.23) pour $0 \leq r \leq r_{max}$.

I. 2 Utilisation d'une base primitive de fonctions de Bessel sphériques

Actuellement, on utilise de façon courante les fonctions dites B-splines qui sont des polynômes définis positifs par morceaux [Martín 99]. La base des B-splines est formellement complète, et chaque B-spline ne recouvre que ses plus proches voisines. Les matrices de recouvrement $\mathcal{S}$ et d'hamiltonien $\mathcal{H}_0$ impliquées dans la diagonalisation sont alors des matrices bandes, ce qui représente une avantage numérique certain – il existe des algorithmes de multiplication de matrices, de diagonalisation, etc... spécifiquement développés pour de telles matrices et plus efficaces que ceux opérant sur des matrices pleines [Press 07]. Decleva *et al.* [Brosolo 92] ont d'ailleurs introduit les B-splines dans leurs calculs d'orbitales DFT, ce qui permet d'obtenir une bonne représentation des orbitales occupées et virtuelles, incluant celles du continu.

Cependant, nous avons ici choisi d'utiliser une autre base de fonctions primitives. Suivant les procédures de diagonalisation établies dans les cas atomiques et moléculaires bicentriques [Pons 00b, Pons 00a, Pons 03], on utilise les fonctions de Bessel sphériques comme parties radiales des fonctions primitives :

$$\phi_{il_im_i}(\boldsymbol{r}) = j_{l_i}(k_i r) Y_{l_i}^{m_i}(k_i r). \tag{5.24}$$

Les fonctions de Bessel sphériques, $j_{l_i}(k_i r)$, sont fonctions propres du laplacien et forment une base complète. Sachant que $H_0 = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V$, les fonctions propres du premier terme devraient permettre d'obtenir aisément, de façon variationnelle, les fonctions propres de l'hamiltonien total H_0. Les deux premières ($l_i = 0$ et $l_i = 1$) fonctions de Bessel sont définies comme [Abramowitz 64] :

$$\begin{aligned} j_0(k_i r) &= \frac{\sin(k_i r)}{k_i r} \\ j_1(k_i r) &= \frac{\sin(k_i r)}{(k_i r)^2} - \frac{\cos(k_i r)}{(k_i r)^2} \end{aligned} \tag{5.25}$$

et les fonctions $j_{l_i}(k_i r)$ avec $l_i > 1$ sont définies par récurrence selon :

$$j_{l_i}(k_i r) = (2l_i - 1)\frac{j_{l_i-1}(k_i r)}{k_i r} - j_{l_i-2}(k_i r). \tag{5.26}$$

Le comportement asymptotique de $j_{l_i}(k_i r)$ est :

$$j_{l_i}(k_i r) \underset{r\to\infty}{\to} \frac{\sin(k_i r - l_i \frac{\pi}{2})}{k_i r} \tag{5.27}$$

très proche du comportement asymptotique (5.21) attendu des fonctions du continu moléculaire, hormis le fait qu'il n'y a ici aucun déphasage sachant que les fonctions de Bessel décrivent une particule libre de moment cinétique l_i défini.

Conformément au confinement électronique dans la boîte de rayon r_{max}, ne seront introduites dans notre base primitive que les fonctions de Bessel telles que $j_{l_i}(k_i r_{max}) = 0$. Les valeurs $\{k_i\}$ de vecteur d'onde correspondantes sont simplement trouvées par dichotomie. Pour autant que r_{max} soit très grand, on a alors selon (5.27) $k_i = j\frac{\pi}{r_{max}}$, relation tout à fait compatible avec (5.23). Pour r_{max} et l fixés, la base de Bessel est alors complète dans la limite où tous les k_i sont introduits jusque dans la limite $k_i \to \infty$. Dans la pratique, on introduit une valeur maximale de vecteur d'onde k_{max} et ne seront introduites que les fonctions $j_{l_i}(k_i r_{max}) = 0$ telles que $0 < k_i \leq k_{max}$. Nous reviendrons plus loin sur la valeur de k_{max} effectivement choisie, ainsi que sur la limitation $0 \leq l_i \leq l_{max}$ de moment cinétique.

La Figure 5.3 illustre le comportement radial des 96 fonctions de Bessel sphériques associées à $r_{max} = 30$ u.a. et $l = 0$. Chaque fonction correspond à un vecteur d'onde k_i tel que $j_0(k_i r_{max}) = 0$ et on reporte $r j_0(k_i r)$ dans la figure de façon à mettre en exergue le comportement des fonctions à r grand, comme dans la Figure 5.1. On observe alors que ces fonctions oscillent bien dans toute la boîte, comme on l'attend de fonctions du continu, ce qui montre, a priori, leur aptitude à décrire l'évolution d'un paquet d'ondes ionisant, dans la limite de $r \leq r_{max}$ où r_{max} peut être agrandi à souhait.

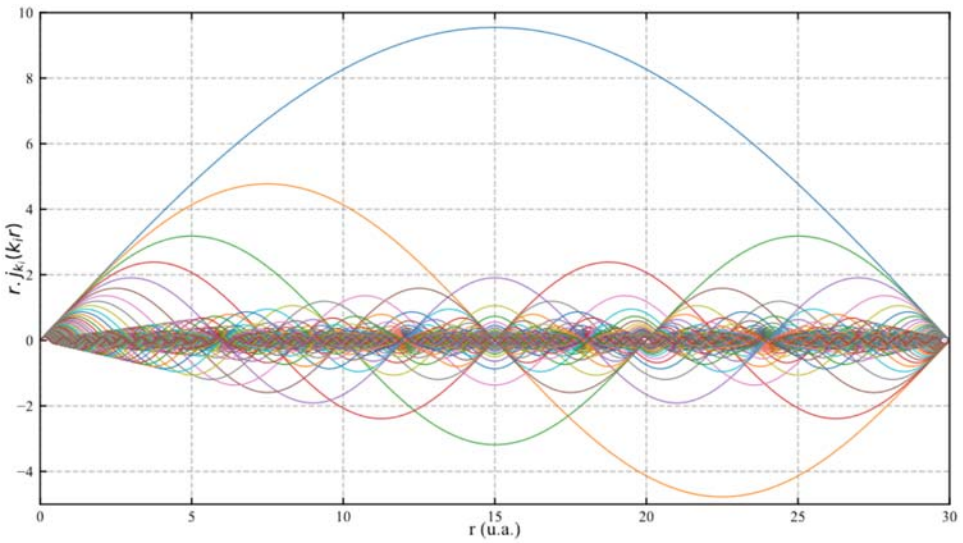


Figure 5.3 – *Ensemble des 96 fonctions de Bessel sphériques $j_0(k_i r)$ de moment cinétique nul et s'annulant en $r_{max} = 30$ua. L'ensemble des k_i est alors discret. Plus k_i augmente, plus la fonction oscille dans l'intervalle $0 \leq r \leq r_{max}$.*

La base primitive étant maintenant formellement définie, on peut procéder à la résolution de l'équation aux valeurs propres généralisée (5.16). Sachant que les harmoniques sphériques réelles sont orthonormales, les éléments S_{ij} de la matrice de recouvrement $\mathcal{S}$ s'écrivent :

$$S_{ij} = \langle \phi_{il_i m_i} | \phi_{jl_j m_j} \rangle = \int_0^{r_{max}} j_{l_i}(k_i r) j_{l_j}(k_j r) r^2 dr \delta_{l_i l_j} \delta_{m_i m_j}. \tag{5.28}$$

L'intégrale radiale est calculée en utilisant une quadrature de Simpson. Quant aux éléments de matrice de $\mathcal{H}_0$, on distingue les opérateurs $-\frac{1}{2}\nabla^2$ et V qui la composent. Pour le premier, on utilise le fait que les fonctions de Bessel sphériques sont fonctions propres du laplacien, $-\frac{1}{2}\nabla^2 j_{l_i}(k_i r) = \frac{k_i^2}{2} j_{l_i}(k_i r)$, pour obtenir :

$$\langle \phi_{il_i m_i} | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_{jl_j m_j} \rangle = \frac{k_i^2}{2} S_{ij}. \tag{5.29}$$

Alors que pour les termes de potentiel, on a, en utilisant le développement multipolaire (5.10) de V :

$$V_{ij} = \sum_{l_{pot}} \sum_{m=-l_{pot}}^{l_{pot}} \Bigg[\int_0^{r_{max}} V_{l_{pot}}^{m_{pot}}(r) j_{l_i}(k_i r) j_{l_j}(k_j r) r^2 dr \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \mathcal{Y}_{l_i}^{m_i}(\theta,\varphi) \mathcal{Y}_{l_{pot}}^{m_{pot}}(\theta,\varphi) \mathcal{Y}_{l_j}^{m_j}(\theta,\varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi}_{I_{l_i,l_{pot},l_j}^{m_i,m_{pot},m_j}} \Bigg]. \tag{5.30}$$

Tandis que l'intégrale radiale est encore calculée par une quadrature de Simpson, on utilise la matrice y (5.8) de passage des harmoniques complexes aux harmoniques réelles pour calculer l'intégrale angulaire :

$$I_{l_i,l_{pot},l_j}^{m_i,m_{pot},m_j} = \sum_{\substack{m_1 \\ |m_1|=|m_i|}} \sum_{\substack{m_{pot_i} \\ |m_{pot_i}|=|m_{pot}|}} \sum_{\substack{m_2 \\ |m_2|=|m_j|}} y_{m_i,m_1} y_{m_{pot},m_{pot_i}} y_{m_j,m_2} \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{l_i}^{m_1}(\theta,\varphi) Y_{l_{pot}}^{m_{pot_i}}(\theta,\varphi) Y_{l_j}^{m_2}(\theta,\varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi}_{J_{l_i,l_{pot},l_j}^{m_1,m_{pot_i},m_2}} \tag{5.31}$$

sachant que les intégrales impliquant trois harmoniques complexes sont bien connues dans le cadre de la composition de moments cinétiques [Rose 61], et impliquent les symbole 3j de Wigner :

$$J_{l_i,l_{pot},l_j}^{m_1,m_{pot_i},m_2} = \sqrt{\frac{(2l_i+1)(2l_{pot}+1)(2l_j+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_i & l_{pot} & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_i & l_{pot} & l_j \\ m_1 & m_{pot_i} & m_2 \end{pmatrix} \tag{5.32}$$

On notera que le produit des symboles de Wigner est non-nul uniquement dans les cas où $m_1 + m_{pot_i} + m_2 = 0$, $|l_j - l_i| \leq l_{pot} \leq l_j + l_i$ et $l_i + l_{pot} + l_j = 2k$ avec $k \in \mathbb{N}$, selon les règles de composition de moments cinétiques [Rose 61]. La seconde règle de sélection relie directement le moment cinétique maximal l_{max} de décomposition des orbitales au moment cinétique maximal exigé pour le développement multipolaire de V :

$$l_{pot_{max}} = 2l_{max}. \tag{5.33}$$

Finalement, les éléments de matrice hamiltonien $\mathcal{H}_0$ sont alors :

$$\mathcal{H}_{0_{ij}} = \langle \phi_{il_i m_i} | \mathcal{H}_0 | \phi_{jl_j m_j} \rangle = \int_0^{r_{max}} j_{l_i}(k_i r) j_{j_l}(k_j r) r^2 dr \delta_{l_i l_j} \delta_{m_i m_j} + V_{ij}. \tag{5.34}$$

$\mathcal{S}$ et $\mathcal{H}_0$ étant connues, on peut procéder à la résolution de l'équation aux valeur propres afin d'obtenir les orbitales moléculaires. Pour illustrer notre propos, on applique notre traitement à H_2^+ figée à sa distance d'équilibre ($R = 2$ u.a.). Le centre du référentiel est placé au centre de masse de la molécule, les protons se trouvant alors à $\pm\mathbf{R}/2$. On oriente l'axe internucléaire selon l'axe z de façon à ce que le système présente une symétrie azimuthale. Le développement multipolaire du potentiel ionique $V(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\mathbf{R}/2|} - \frac{1}{|\boldsymbol{r}+\mathbf{R}/2|}$ se réduit alors aux seuls termes $m_{pot} = 0$ et on a :

$$V_{l_{pot}}^{m_{pot}=0}(r) = \sum_{l_{pot}=0}^{l_{pot_{max}}} \sqrt{\frac{4\pi}{2l_{pot}+1}} \frac{r_<^{l_{pot}}}{r_>^{l_{pot}+1}} (1 + (-1)^{l_{pot}}) \tag{5.35}$$

où $r_< = min(r, R/2)$ et $r_> = max(r, R/2)$. Reste à définir la base de Bessel primitive. Visant à vérifier l'adéquation de la base de Bessel à reproduire les états moléculaires, on prend une boîte relativement petite, définie par $r_{max} = 20$ u.a. Les paramètres restants de la base sont l_{max} et k_{max}. Si nous étions dans le cas d'un atome placé au centre du référentiel, la symétrie sphérique impliquerait que l est un bon nombre quantique ; k_{max} serait alors le seul paramètre variable. Mais ici, les protons – sur lesquels une partie de la densité électronique va se centrer – sont à $\pm R/2$ de l'origine des coordonnées si bien que la symétrie sphérique est brisée. Cette brisure de symétrie fait qu'un grand nombre de l est généralement nécessaire à la représentation des états de la molécule, et l_{max} doit être d'autant plus grand que R est grand. Dans un premier temps, on prend $l_{max} = 10$. Quant à k_{max}, il représente le comportement le plus oscillatoire des fonctions de Bessel introduites dans la base primitive. Dans la Figure 5.3, on observe que plus k_i est grand, plus la fonction oscille ; ceci est cohérent avec le comportement asymptotique des fonctions de Bessel, $\frac{\sin(k_i r - l_i \pi/2)}{k_i r}$, qui indique que la période spatiale de la fonction est $\sim \frac{2\pi}{k_i}$. Aussi, si on veut être à même de reproduire les effets de pics de densité électronique liée sur les centres nucléaires, il faut que k_{max} soit relativement grand, de façon à ce qu'une combinaison linéaire de fonctions de Bessel avec $k_i \gg 1$ puisse représenter un pic de densité distant de l'origine. On choisit alors $k_{max} = 10$ u.a. L'hamiltonien $\mathcal{H}_0$ est alors diagonalisé dans cette base, et on reporte dans la Table 5.1 les énergies des premiers états liés de H_2^+. Ces valeurs sont comparées aux résultats issues de calculs de référence OEDM (pour One-Electron Diatomic Molecule orbitals), solutions semi-analytiques à l'équation aux valeurs propres en coordonnées elliptiques [Power 73]. Les OEDM sont labellisées par rapport aux nombres quantiques nlm de l'atome uni, H_2^+ tendant alors vers He^+ ; 100 est l'état $1s\sigma_g$ liant habituel, 210 est le $1s\sigma_u$, etc... On constate que la base primitive de Bessel ($l_{max} = 10, k_{max} = 10$ u.a.) donne déjà des résultats tout à fait satisfaisants. Les états π ($m = 1$) sont d'ailleurs exactement reproduits ; ceci est dû au fait que ces états ont, par symétrie, une densité électronique nulle sur l'axe internucléaire, si bien qu'ils ne

présentent pas de pics de densité en $\mathbf{r} = \pm\mathbf{R}/2$. Quant aux états σ, on observe que les résultats de la diagonalisation s'écartent d'autant plus des valeurs OEDM de référence que l'état est bas sur l'échelle des énergies. On définit alors une seconde base de Bessel, avec $l_{max} = 14$ et $k_{max} = 14$ u.a. La convergence des énergies est alors très bonne, l'écart maximal étant de 0.0007 u.a. pour l'état fondamental du système.

		r_{max} ; k_{max} ; l_{max}	
état	OEDM	20 ; 14 ; 14	20 ; 10 ; 10
100	-1.1026	-1.1019	-1.1007
210	-0.6675	-0.6668	-0.6657
200	-0.3609	-0.3608	-0.3606
310	-0.2554	-0.2553	-0.2550
320	-0.2358	-0.2358	-0.2358
300	-0.1777	-0.1776	-0.1775
211	-0.4288	-0.4288	-0.4288
321	-0.2267	-0.2267	-0.2267
311	-0.2009	-0.2009	-0.2009

Table 5.1 – *Convergence en énergie des états propres de plus basse énergie de la molécule H_2^+ dans une boite de* 30 *u.a. Les états sont labellisés par rapport aux nombres quantiques nlm de l'atome uni (H_2^+ tend alors vers He^+). La première colonne donne les résultats de référence (OEDM). La deuxième donne les résultats obtenus par diagonalisation de l'hamiltonien dans une base primitive de Bessel définie par $r_{max} = 20$ u.a., $k_{max} = 14$ u.a. et $l_{max} = 14$. La troisième est équivalente à la seconde mais avec une base définie par $r_{max} = 20$ u.a., $k_{max} = 10$ u.a. et $l_{max} = 10$. Les énergies n'incluent pas le terme de répulsion nucléaire $1/R$.*

La précision de l'approche basée sur les Bessel étant vérifiée, on s'intéresse maintenant à l'aptitude de cette approche à reproduire des états du continu – sachant que cela constitue la principale limitation des approches usuelles utilisant des fonctions primitives exponentiellement décroissantes avec r. On reporte alors dans la Figure 5.4 les parties radiales $f^{\alpha}_{l,m}(r)$ composant l'état $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$ d'énergie $\varepsilon_\alpha = 0.503$ u.a., issues de la diagonalisation de $\mathcal{H}_0$ dans la base ($l_{max} = 10, k_{max} = 10$ u.a.) – voir (5.6). Le caractère asymptotique de cet état est défini par ($l = 1$, $m = 0$). On observe, en effet, dans la figure, que seule cette composante subsiste dans la limite des r grands, et conformément à la diffusion de cette composante sur le coeur moléculaire, on voit apparaître des composantes ($l' \neq l, m' \neq m$) à courte portée. Cela est tout à fait cohérent avec le comportement attendu (5.17). Si tant est que nous introduisions une boîte plus grande, on vérifierait de plus que la période spatiale asymptotique de la composante principale est $\frac{2\pi}{k_i}$ avec $k_i = \sqrt{2\varepsilon_\alpha}$, conformément à (5.27). On notera enfin que la diagonalisation de $\mathcal{H}_0$ produit des états du continu s'étalant sur l'échelle des énergies de 0 à $\frac{k^2_{max}}{2}$. Ces dernières énergies sont considérables (50 u.a. pour $k_{max} = 10$ u.a.) et jamais atteintes lors de l'ionisation en champ fort considérée dans cette thèse. Cependant, on a montré que l'introduction de k_{max} élevé est nécessaire

à la bonne reproduction des états liés les plus bas. Aussi, il sera judicieux de ne retenir après diagonalisation que les états tels que $\varepsilon_\alpha \leq \varepsilon_{max}$, avec $\varepsilon_{max} \sim 2$ u.a., afin de réduire la dimension du système d'équations différentielles couplées (5.4) associé à la dynamique d'interaction. Par ailleurs, la dimension de la boîte limite le nombre d'états excités liés, spécialement de Rydberg, pouvant être fidèlement reproduits par diagonalisation : en effet, la queue des états s'étalant au-delà de r_{max} ne peut apparaître dans notre traitement sachant que $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}) = 0$ pour $r \geq r_{max}$. Près du seuil d'ionisation, la procédure de diagonalisation construit en fait des combinaisons linéaires d'états (réels) de Rydberg satisfaisant la condition de continuité en $r = r_{max}$. Dans la pratique, ceci n'est pas prohibitif sachant que les boîtes introduites pour décrire la dynamique seront de l'ordre de $r_{max} = 200$ u.a., si bien qu'un bon nombre d'états de Rydberg seront fidèlement reproduits. De plus, si nous voulions vraiment représenter des Rydbergs frôlant plus encore le seuil d'ionisation, il suffirait alors d'augmenter r_{max}.

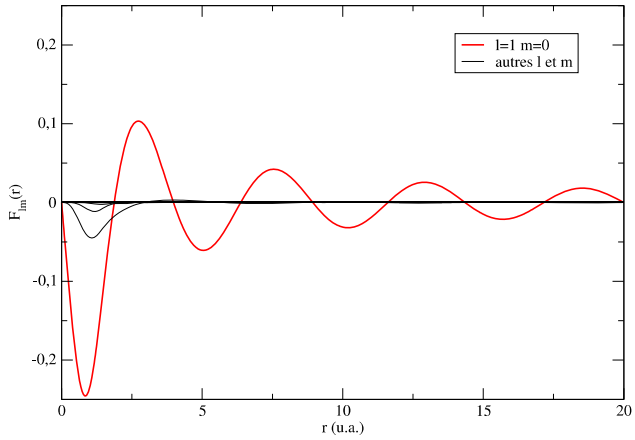


Figure 5.4 – *Fonctions radiales f^α_{lm} de la décomposition en ondes partielles de l'état propre de H_2^+ d'énergie $\varepsilon = 0.503$ u.a.*

Il est donc clair que l'approche Bessel, couplée à une discrétisation en amont du continu, permet d'obtenir une bonne représentation des états liés et libres du spectre moléculaire. Cela a été ici démontré dans le cas (simple) d'un diatome monoélectronique, et va maintenant être étendu à la description du spectre d'un système chiral.

I. 3 Introduction d'un modèle chiral

Les simulations entreprises au cours de cette thèse ont pour objet d'interpréter les expériences d'ionisation en champ fort du camphre et de la fenchone, deux isomères de $C_{10}H_{16}O$. Ces molécules, de symétrie C_1, sont complexes et leur description précise se heurte à deux principales difficultés :

- L'échange et la corrélation électroniques peuvent être importants, si bien que l'approche de champ moyen, utilisée dans notre description de la dynamique, peut rapidement être mise en défaut.

- La description des pics de densité apparaissant sur les centres lourds et distants du centre de masse nécessite l'introduction d'une base primitive de Bessel avec k_{max} et l_{max} très élevés, bien au-delà de ce que nous avons utilisé pour H_2^+. La taille de la base devient alors prohibitive.

Notre but étant de comprendre les mécanismes mis en jeu dans l'ionisation chirale en champ fort, on pallie alors aux difficultés précédentes en introduisant un modèle moléculaire chiral fictif, de façon similaire à ce qu'a fait Ritchie en 1974 pour mettre en évidence le PECD [Ritchie 76].
Le modèle chiral est un système monoélectronique dans lequel l'électron est soumis à l'attraction coulombienne de 4 charges nucléaires fictives $\{Z_i\}_{i=1,..,4}$, centrées en $\{\mathbf{R}_i\}_{i=1,..,4}$, avec :

$$\begin{cases} Z_1 = -1.9 & \mathbf{R}_1 = \mathbf{0} \\ Z_2 = +0.9 & \mathbf{R}_2 = \hat{\mathbf{x}} \\ Z_3 = +0.9 & \mathbf{R}_3 = 2\hat{\mathbf{y}} \\ Z_4 = +0.9 & \mathbf{R}_4 = 2\hat{\mathbf{z}} \end{cases}$$

Les charges et positions des noyaux de la molécule fictive ont été choisies de sorte que la molécule ait un potentiel d'ionisation de 8.98 eV, proche de celui du camphre et de la fenchone, molécules étudiées dans l'expérience. En effet, la probabilité d'ionisation et les distributions d'électrons éjectés en champ fort dépendant fortement de I_P, qui est d'ailleurs le seul paramètre de cible entrant dans le modèle SFA (voir section II). On peut donc espérer que les principales composantes des observables résultantes de nos simulations, et en particulier les composantes achirales, soient similaires dans notre modèle et dans les molécules réellement employées dans les expériences.
Le potentiel ionique inhérent à notre modèle est :

$$V(\boldsymbol{r}) = -\sum_{i=1}^{4} \frac{Z_i}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_i|}. \tag{5.36}$$

Il est libre de tout terme d'échange et de corrélation électroniques. Sa limite asymptotique est $V(\boldsymbol{r}) \underset{r\to\infty}{\to} -0.8/r$, différente de la limite $-1/r$ associée à l'ionisation simple de systèmes réels. Néanmoins, la limite est coulombienne, ce qui fait que l'électron ressent bien l'influence du potentiel jusque dans la zone asymptotique. On procède au développement multipolaire (5.10) du potentiel et introduisons une base de fonctions de Bessel primitive pour obtenir les états stationnaires de la molécule. Conformément à ce que l'on a vu pour H_2^+, la convergence est d'autant plus difficile à atteindre que l'énergie de l'état est basse. La table 5.2 présente alors la convergence en énergie de l'état fondamental du système en fonction des paramètres l_{max} et k_{max} employés dans une boîte de 30 u.a. On observe que la convergence en vecteur d'onde est atteinte pour $k_{max} = 7$ u.a. quelle que soit la valeur de l_{max}. La convergence en l est plus lente ; cela est dû au caractère distant des centres nucléaires qui rompent la symétrie sphérique du système, comme évoqué précédemment.

		k_{max}		
		5	7	9
l_{max}	6	-0.3169	-0.3171	-0.3171
	8	-0.3252	-0.3257	-0.3257
	10	-0.3292	**-0.3300**	-0.3301
	12	-0.3312	-0.3323	-0.3325
	14	-0.3319	-0.3336	-0.3339

Table 5.2 – *Convergence en énergie de l'état fondamental de la molécule chirale fictive dans une boîte de* 30 *u.a.*

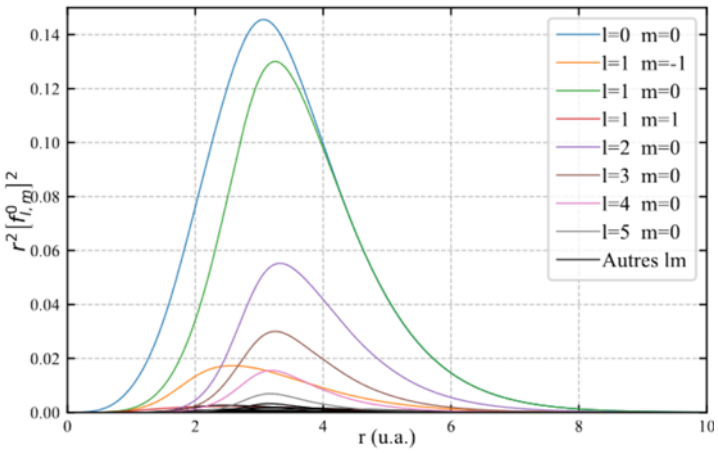
On considère que $l_{max} = 10$ donne des résultats convergés, sachant que l'énergie de l'état fondamental varie de $\sim 1\%$ pour des valeurs supérieures de l_{max}. Les densités de probabilité radiale $r^2 \left[f^0_{l,m}(r)\right]^2$ issues du développement multipolaire (5.6) de l'état fondamental $\varphi_0(\boldsymbol{r})$ sont reportées dans la Figure 5.5 ; elles montrent que les composantes $l > 5$ de l'état fondamental sont faibles, nonobstant leur nécessaire inclusion pour obtenir un état fondamental convergé (voir Table 5.2). De façon à mieux cerner les contributions des divers moments angulaires composant l'état fondamental, on les calcule selon :

$$C^0_l = \sum_{m=-l}^{l} \int_0^{r_{max}} r^2 \left[f^0_{lm}(r)\right]^2 dr \tag{5.37}$$

sachant que $\sum_l C^0_l = 1$. Ces contributions sont incluses dans la Figure 5.5 et permettent de vérifier que pour $l > 5$, $C^0_l < 1\%$.

Finalement, l'état fondamental et le squelette nucléaire formant le modèle chiral sont représentés en 3D dans la Figure 5.6.

On a vu dans la Section I. 1 que pour une symétrie angulaire $(l,\ m)$ fixée, la densité d'états stationnaires sur l'échelle des vecteurs d'onde est $\frac{r_{max}}{\pi}$. De plus, pour l fixé, on a



l	Contribution (%)
0	39
1	37
2	13
3	6
4	3
5	1
6	0,4
7	0,2
8	0,1
9	0,05
10	0,03

Figure 5.5 – *Densités de probabilité issues du développement multipolaire de l'état initial de la molécule chirale fictive (gauche) et la contribution de chaque moment cinétique à cet état (droite).*

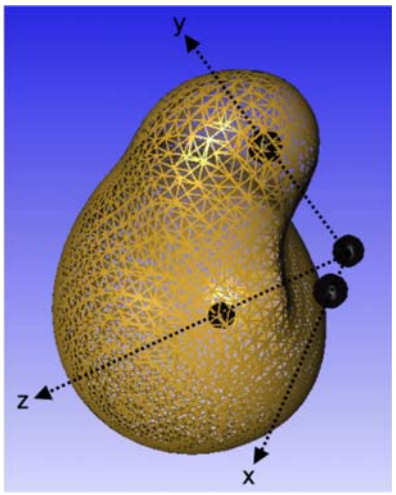


Figure 5.6 – *Squelette et isodensité de l'état fondamental de la molécule chirale fictive (gauche) employée lors des calculs ESDT.*

$(2l+1)$ valeurs possibles de m. Alors, pour l_{max} et k_{max} donnés, le nombre de fonctions primitives (et donc d'états stationnaires diagonalisés) est $N = \frac{r_{max}}{\pi} k_{max} \sum_{l=0}^{l_{max}} (2l+1) = k_{max}(l_{max}+1)^2 \frac{r_{max}}{\pi}$. Si dans les illustrations présentes, N garde une valeur raisonnable quels que soient l_{max} et k_{max} sachant que r_{max} est faible, il en sera autrement dans un calcul de dynamique où r_{max} sera grand (de l'ordre de 200 u.a.). De plus, le moment cinétique du paquet d'ondes électronique augmente lors de l'ionisation ; cela est bien connu dans le régime multiphotonique où l'absorption de photons est soumise à la règle de sélection

dipolaire électrique $\Delta l = \pm 1$, avec une règle de propension de Fano indiquant que $\Delta l = +1$ est privilégié lors de l'absorption [Fano 85]. Aussi, il nous faudra a priori introduire dans le calcul de dynamique un l_{max} supérieur à celui qui est nécessaire à la convergence de l'état fondamental. Prenant pour exemple un calcul avec $l_{max} = 14$ et $k_{max} = 7$ u.a., $N \sim 100000$ états, ce qui implique des matrices $\mathcal{S}$ et $\mathcal{H}_0$, nécessaires à la diagonalisation (5.16), de plusieurs dizaines de Gigaoctets. De plus, le temps de calcul de diagonalisation est proportionnel à $N^3 \propto r_{max}^3 k_{max}^3 l_{max}^6$. Autant la mémoire vive que le temps de calcul nécessaires à la diagonalisation sont donc énormes. On peut significativement les diminuer en réduisant N comme suit : si l_{max}^0 est le moment cinétique maximal retenu pour obtenir une description fiable des états liés (ici, $l_{max}^0 = 10$), on ne retient pour $l_i > l_{max}^0$ dans notre base primitive que les fonctions de Bessel $j_{l_i}(k_i r)$ telles que $k_i \leq k'_{max}$ avec $k'_{max} < k_{max}$. En effet, les fonctions $j_{l_i}(k_i r)$ avec $l_i > l_{max}^0$ contribuent principalement à la description des états du continu. Or seuls les états proches du seuil d'ionisation sont principalement peuplés en champ fort. On choisit alors k'_{max} tel que l'énergie maximale résultante de la diagonalisation, $k'^2_{max}/2$, soit de l'ordre de l'unité atomique pour $l_i > l_{max}^0$; dans la pratique, $k'_{max} = 1.5$ u.a. pour $l_i > 10$. Toujours dans le cas où $r_{max} = 200$ u.a., $l_{max} = 14$ et $k_{max} = 7$ u.a., on a alors $N \sim 63000$, ce qui réduit d'un facteur ~ 2.5 la taille des matrices $\mathcal{S}$ et $\mathcal{H}_0$ et d'un facteur ~ 4 le temps de diagonalisation. Dans la même optique de réduction de la mémoire et du temps nécessaire à la résolution de l'ESDT, on ne retient après diagonalisation, et pour la description de la dynamique, que les états stationnaires d'énergie $\epsilon \leq \epsilon_{max}$, avec $\epsilon_{max} = 2$ u.a. Toujours dans le cas où $r_{max} = 200$ u.a., $l_{max} = 14$, $k_{max} = 7$ u.a. et $k'_{max} = 1.5$ u.a. pour $l > 10$, cela signifie qu'on ne retient que les premiers ~ 25000 états stationnaires parmi les ~ 63000 issus de la diagonalisation, ce qui implique un gain de temps de calcul considérable sachant que le temps de résolution de l'ESDT varie comme le carré du nombre d'états introduits dans le développement spectral.

Comme évoqué dans l'introduction de cette thèse, la forme des distributions de photoélectrons dépend de deux mécanismes successifs : l'ionisation à proprement parler, pendant laquelle l'électron traverse la barrière par effet tunnel, suivie de la diffusion de l'électron dans le potentiel ionique. De façon à les distinguer, on introduit alors une fonction de coupure au potentiel, sous la forme d'un terme isotrope et exponentiellement décroissant de Yukawa agissant pour $r \geq r_0$:

$$V_{Yukawa}(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} V(\boldsymbol{r}) & \text{si } r < r_0 \\ V(\boldsymbol{r}) e^{-(r-r_0)} & \text{si } r \geq r_0 \end{cases} \tag{5.38}$$

Dans la pratique, la coupure est introduite à $r_0 = 3.5$ u.a. de façon à ne pas modifier le potentiel ionique dans le cœur moléculaire qui s'étend jusqu'à 3 u.a. Le potentiel écranté décroît plus vite que $-1/r$ à l'infini, comme le montre la Figure 5.7 qui inclue la variation

de $(V_{Yukawa})_0^0(x, y = 0, z = 0)$ avec x. L'écrantage du potentiel réduit la zone classiquement permise dans laquelle l'électron peut évoluer. Il s'ensuit une diminution du potentiel d'ionisation de la molécule, qui vaut maintenant 7.2 eV (alors que $I_P = 9$ eV dans le système coulombien). Cette variation de I_P a peu de conséquence en champ fort, si bien que la comparaison des dynamiques associées aux systèmes coulombien et écranté permettra bien d'isoler le mécanisme d'ionisation tunnel. Dans le cas d'un système atomique, Torlina *et al.* [Torlina 15] ont modifié la charge nucléaire de façon à ce que I_P reste inchangé après écrantage. Si nous procédions ainsi, nous changerions le caractère chiral de notre système lors de l'écrantage, si bien que nous ne pourrions pas directement comparer les observables chirales inhérentes aux dynamiques coulombienne et de Yukawa. Finalement, on notera que l'écrantage diminue considérablement le nombre d'états excités du système, toujours à cause du rétrécissement de la zone classiquement permise. Alors que le nombre d'états excités est infini dans le cas d'un système coulombien, il se réduit à 1 dans le cas du potentiel écranté, comme illustré dans la Figure 5.7. Cette variation ne doit pas avoir de fortes conséquences sur l'ionisation en champ fort où l'électron passe directement de l'état fondamental au continu. Par contre, elle doit largement influencer le processus d'ionisation multiphotonique où les résonances intermédiaires liées jouent un rôle souvent prépondérant [Comby 18]. Ce dernier processus n'est pas considéré ici.

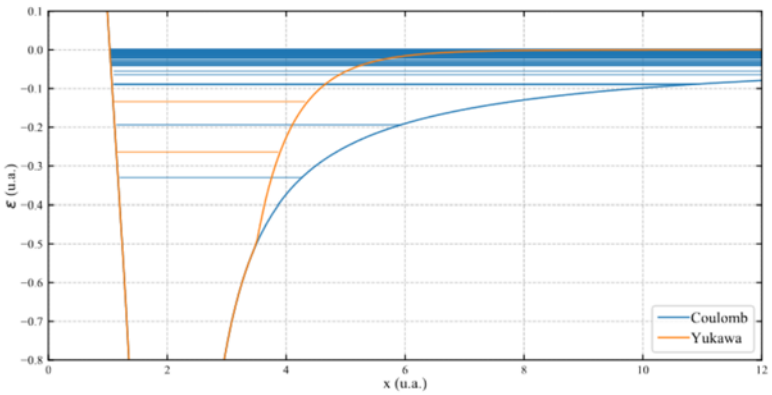


Figure 5.7 – *Variation du potentiel chiral selon x - fixant - $y = 0$ et $z = 0$ dans les cas coulombien et de Yukawa. Les niveaux d'énergie sont représentés dans les deux cas. L'écrantage de la partie longue portée dans le cas de Yukawa réduit drastiquement le nombre d'états excités.*

Ayant résolu l'équation aux valeurs propres, nous pouvons passer à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps afin d'accéder à la dynamique de notre système quand il entre en interaction avec le champ laser.

II Résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps

Dans le cas de nos modèles moléculaires monoélectroniques, la notion d'orbitales occupées et virtuelles n'a plus de sens. En effet, avant que le système ne soit perturbé, seule l'orbitale fondamentale $\varphi_0(\boldsymbol{R})$ est occupée parmi les $\mathcal{N}$ orbitales résultantes de la diagonalisation de $\mathcal{H}_0$. Aussi, on repart du cadre général (5.2)-(5.4) en notant $\psi(\boldsymbol{r},t)$ la fonction d'onde totale du système, avec $\mathcal{N}_c = \mathcal{N}$ et $N_e = 1$, si bien que

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_{\nu} a_\nu(t)\varphi_\nu(\boldsymbol{r})e^{-i\varepsilon_\nu t} \tag{5.39}$$

qui, insérée dans l'ESDT

$$\left(H_0 + V_{int}(t) - i\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi(\boldsymbol{r},t) = 0, \tag{5.40}$$

conduit au système d'équations couplées

$$\dot{a}_\alpha(t) = -i\sum_{\mu=0}^{\mathcal{N}} a_\mu(t)\,\langle\varphi_\alpha|V_{int}(t)|\varphi_\mu\rangle\, e^{-i(\varepsilon_\mu-\varepsilon_\alpha)t},\ \alpha = 1..\mathcal{N} \tag{5.41}$$

qui doit être résolu partant de la condition initiale $a_\alpha(t=0) = \delta_{\alpha 0}$.
Le terme d'interaction dépend de la jauge choisie pour définir le champ électromagnétique associé à l'impulsion laser. Dans la jauge dite des longueurs [Bransden 03],

$$V_{int}(t) \equiv V_{int}^{(long)}(\boldsymbol{r},t) = \mathbf{E}(t)\cdot\boldsymbol{r} \tag{5.42}$$

tandis que dans la jauge des vitesses [Bransden 03],

$$V_{int}(t) \equiv V_{int}^{(vit)}(\boldsymbol{r},t) = \mathbf{A}(t)\cdot\boldsymbol{\nabla}. \tag{5.43}$$

$\mathbf{E}(t)$ et $\mathbf{A}(t)$ sont définis dans le référentiel du laboratoire tandis que les fonctions φ_μ sont définies dans le référentiel moléculaire. Aussi, lors du calcul de $\langle\varphi_\alpha|V_{int}(t)|\varphi_\mu\rangle$, impliquant les produits scalaires $\mathbf{E}(t)\cdot\langle\varphi_\alpha|\boldsymbol{r}|\varphi_\mu\rangle$ ou $\mathbf{A}(t)\cdot\langle\varphi_\alpha|\boldsymbol{\nabla}|\varphi_\mu\rangle$, il faut que $\mathbf{E}(t)$ et $\langle\varphi_\alpha|\boldsymbol{r}|\varphi_\mu\rangle$, ou $\mathbf{A}(t)$ et $\langle\varphi_\alpha|\boldsymbol{\nabla}|\varphi_\mu\rangle$, soient exprimés dans le même référentiel. Le référentiel moléculaire est, par définition, lié à la molécule dont l'orientation dans le référentiel du laboratoire est repérée par

$$\hat{\mathbf{R}} \equiv (\alpha,\beta,\gamma) \tag{5.44}$$

où α, β et γ sont les trois angles d'Euler [Goldstein 80] avec $\alpha \in [0,2\pi]$, $\beta \in [0,\pi]$ et

$\gamma \in [0, 2\pi]$. Pour le calcul des produits scalaires, on choisit alors d'exprimer $\mathbf{E}(t)$ et $\mathbf{A}(t)$ dans le référentiel moléculaire en utilisant la matrice de rotation $\mathcal{R}(\hat{\boldsymbol{R}})$ de passage du référentiel du laboratoire au référentiel moléculaire, si bien que :

$$\langle \varphi_\alpha | V_{int}^{(long)}(t) | \varphi_\mu \rangle \equiv \langle \varphi_\alpha | V_{int}^{(long)}(\hat{\boldsymbol{R}}, t) | \varphi_\mu \rangle = \mathcal{R}(\hat{\boldsymbol{R}}) \left[\mathbf{E}(t) \right] \cdot \langle \varphi_\alpha | \boldsymbol{r} | \varphi_\mu \rangle \tag{5.45}$$

et

$$\langle \varphi_\alpha | V_{int}^{(vit)}(t) | \varphi_\mu \rangle \equiv \langle \varphi_\alpha | V_{int}^{(vit)}(\hat{\boldsymbol{R}}, t) | \varphi_\mu \rangle = -i\mathcal{R}(\hat{\boldsymbol{R}}) \left[\mathbf{A}(t) \right] \cdot \langle \varphi_\alpha | \boldsymbol{\nabla} | \varphi_\mu \rangle \,. \tag{5.46}$$

Le terme d'interaction dépendant de l'orientation $\hat{\boldsymbol{R}}$ de la molécule, il est alors clair que la fonction d'onde totale, ainsi que les amplitudes de transitions, dépendront aussi de l'orientation :

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) \quad \rightarrow \quad \psi(\hat{\boldsymbol{R}}, \boldsymbol{r}, t) \tag{5.47}$$

$$a_\nu(t) \quad \rightarrow \quad a_{\hat{\boldsymbol{R}}, \nu}(t). \tag{5.48}$$

On notera que les orbitales φ_ν dépendent implicitement de $\hat{\boldsymbol{R}}$ puisqu'elles sont liées à la molécule.

Le champ $\mathbf{E}(t)$ et le potentiel vecteur $\mathbf{A}(t)$ sont usuellement définis en coordonnées cartésiennes. Aussi, la matrice de passage $\mathcal{R}(\hat{\boldsymbol{R}})$ est définie, en convention dite (zyz) [Goldstein 80], comme le produit de matrices infinitésimales $\mathcal{R}_\gamma \mathcal{R}_\beta \mathcal{R}_\alpha$, où

$$\mathcal{R}_\alpha = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5.49}$$

correspond à une rotation de référentiel d'un angle α autour de $\hat{\boldsymbol{z}}$,

$$\mathcal{R}_\beta = \begin{pmatrix} \cos(\beta) & 0 & -\sin(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\beta) & 0 & \cos(\beta) \end{pmatrix} \tag{5.50}$$

induit une rotation d'angle β autour de l'axe $\hat{\boldsymbol{y}}$ transformé par la précédente rotation, et

$$\mathcal{R}_\gamma = \begin{pmatrix} \cos(\gamma) & -\sin(\gamma) & 0 \\ \sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5.51}$$

décrit une rotation d'angle γ autour de l'axe $\hat{\boldsymbol{z}}$ précédent. Le produit donne :

$$\mathcal{R}(\hat{\boldsymbol{R}}) = \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma & \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma + \cos\alpha\sin\gamma & -\sin\beta\cos\gamma \\ -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma - \sin\alpha\cos\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma + \cos\alpha\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma \\ \cos\alpha\sin\beta & \sin\alpha\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}. \tag{5.52}$$

L'orientation moléculaire étant connue, il ne reste plus alors qu'à calculer les éléments de matrice dipolaire électrique :

$$\mathbf{D}^{(long)}_{\alpha\mu} = \langle\varphi_\alpha|\boldsymbol{r}|\varphi_\mu\rangle \tag{5.53}$$
$$\mathbf{D}^{(vit)}_{\alpha\mu} = \langle\varphi_\alpha|\boldsymbol{\nabla}|\varphi_\mu\rangle \tag{5.54}$$

afin de résoudre le système d'équations couplées (5.41) dans la jauge correspondante.

II. 1 Calcul des éléments de matrice dipolaire

II. 1. a Jauge des longueurs

Le calcul des produits scalaires intervenant dans les éléments de matrice d'interaction (5.42) et (5.43) est fait en coordonnées cartésiennes. La composante cartésienne $D^{(long)}_{\alpha\mu;u}$ de $\mathbf{D}^{(long)}_{\alpha\mu}$, avec $u = x$, y ou z s'écrit :

$$D^{(long)}_{\alpha\mu;u} = \int \varphi^*_\alpha(\boldsymbol{r}) u \varphi_\mu(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}. \tag{5.55}$$

Les états propres $\{\varphi_\eta\}$ sont les combinaisons linéaires (5.13) des fonctions primitives $\{\phi_{il_im_i}\}$ résultantes de la diagonalisation si bien que :

$$D^{(long)}_{\alpha\mu;u} = \sum_{il_im_i} C_{\alpha,il_im_i} \sum_{jl_jm_j} C_{\mu,jl_jm_j} \int \phi^*_{il_im_i}(\boldsymbol{r}) u \phi_{jl_jm_j}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}. \tag{5.56}$$

On utilise alors le fait que :

$$\begin{cases} x &= -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \mathcal{Y}^1_1 \\ y &= i\sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \mathcal{Y}^{-1}_1 \\ z &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \mathcal{Y}^0_1 \end{cases} \tag{5.57}$$

que l'on peut synthétiser sous la forme suivante :

$$u = d_u \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \mathcal{Y}^{m_u}_1 \tag{5.58}$$

avec $(m_u; d_u) = (1; -1)$ si $u = x$, $(m_u; d_u) = (-1; i)$ si $u = y$ et $(m_u; d_u) = (0; 1)$ si $u = z$. Alors, utilisant la forme sphérique (5.24) des fonctions primitives, on a :

$$D^{(long)}_{\alpha\mu;u} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} d_u \sum_{il_im_i} C_{\alpha,il_im_i} \sum_{jl_jm_j} C_{\mu,jl_jm_j} \left(\int_0^{r_{max}} r^3 j_{l_i}(k_i r) j_{l_j}(k_j r) dr \right) I^{m_i,m_u,m_j}_{l_i,1,l_j} \quad (5.59)$$

où :

$$I^{m_i,m_u,m_j}_{l_i,1,l_j} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) \mathcal{Y}^{m_i}_{l_i} \mathcal{Y}^{m_u}_1 \mathcal{Y}^{m_j}_{l_j}. \quad (5.60)$$

Utilisant la matrice y (5.8) de passage des harmoniques réelles aux harmoniques complexes, on a :

$$I^{m_i,m_u,m_j}_{l_i,1,l_j} = \sum_{m_1,m_\nu,m_2} y_{m_i,m_1} y_{m_u,m_\nu} y_{m_j,m_2} J^{m_1,m_\nu,m_2}_{l_i,1,l_j} \quad (5.61)$$

où $J^{m_1,m_\nu,m_2}_{l_i,1,l_j}$ est donné en (5.32). On rappelle que $J^{m_1,m_\nu,m_2}_{l_i,1,l_j} \neq 0$ si et seulement si $m_1 + m_\nu + m_2 = 0$ et $l_j = l_i \pm 1$. En combinant ces relations, on obtient finalement :

$$\begin{aligned} D^{(long)}_{\alpha\mu;u} =& d_u \sum_{il_im_i} C_{\alpha,il_im_i} \sum_{jl_jm_j} C_{\mu,jl_jm_j} \delta_{l_j,l_i\pm1} \sqrt{(2l_i+1)(2l_j+1)} \begin{pmatrix} l_i & 1 & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \left(\int_0^{r_{max}} r^3 j_{l_i}(k_i r) j_{l_j}(k_j r) dr \right) \\ & \sum_{m_1,m_\nu,m_2} \delta(m_1 + m_\nu + m_2, 0) C_{m_i,m_1} C_{m_u,m_\nu} C_{m_j,m_2} \begin{pmatrix} l_i & 1 & l_j \\ m_1 & m_\nu & m_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (5.62)$$

Les symboles 3j de Wigner sont connus, et l'intégrale radiale est calculée par quadrature de Simpson. Les éléments dipolaires sont pairs en jauge des longueurs, *i.e.* ils vérifient : $D^{(long)}_{\alpha\mu;u} = D^{(long)}_{\mu\alpha;u}$.

II. 1. b Jauge des vitesses

Il nous faut de façon similaire calculer les composantes cartésiennes $D^{(vit)}_{\alpha\mu;u}$ de $\mathbf{D}^{(vit)}_{\alpha\mu}$, soit :

$$\begin{aligned} D^{(vit)}_{\alpha\mu;u} &= \int \varphi^*_\alpha(\boldsymbol{r}) \frac{\partial}{\partial u} \varphi_\mu(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \quad (5.63) \\ &= \sum_{il_im_i} C_{\alpha,il_im_i} \sum_{jl_jm_j} C_{\mu,jl_jm_j} \int \phi^*_{il_im_i}(\boldsymbol{r}) \frac{\partial}{\partial u} \phi_{jl_jm_j}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \\ &= \sum_{il_im_i} C_{\alpha,il_im_i} \sum_{jl_jm_j} C_{\mu,jl_jm_j} \int d\Omega_r \int_0^{r_max} dr r^2 j_{l_i}(r) \mathcal{Y}^{m_i}_{l_i}(\Omega_r) \frac{\partial}{\partial u} j_{l_j}(r) \mathcal{Y}^{m_j}_{l_j}(\Omega_r). \end{aligned}$$

On utilise alors le fait que pour toute fonction radiale f [Bethe 57],

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x}\left[f\mathcal{Y}_l^m\right] =& \frac{1}{2}\left[\left(\frac{df}{dr}-l\frac{f}{r}\right)\left(\sqrt{\frac{(l+m+2)(l+m+1)}{(2l+3)(2l+1)}}\mathcal{Y}_{l+1}^{m+1}-\sqrt{\frac{(l-m+2)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)}}\mathcal{Y}_{l+1}^{m-1}\right)\right.\\ &\left.-\left(\frac{df}{dr}+(l+1)\frac{f}{r}\right)\left(\sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\mathcal{Y}_{l-1}^{m+1}-\sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\mathcal{Y}_{l-1}^{m-1}\right)\right]\end{aligned} \tag{5.64}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial y}\left[f\mathcal{Y}_l^m\right] =& \frac{|m|}{2m}\left[\left(\frac{df}{dr}-l\frac{f}{r}\right)\left(\sqrt{\frac{(l+m+2)(l+m+1)}{(2l+3)(2l+1)}}\mathcal{Y}_{l+1}^{m+1}+\sqrt{\frac{(l-m+2)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)}}\mathcal{Y}_{l+1}^{m-1}\right)\right.\\ &\left.-\left(\frac{df}{dr}+(l+1)\frac{f}{r}\right)\left(\sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\mathcal{Y}_{l-1}^{m+1}+\sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\mathcal{Y}_{l-1}^{m-1}\right)\right]\end{aligned} \tag{5.65}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[f\mathcal{Y}_l^m\right] = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)}}\mathcal{Y}_{l+1}^m\left(\frac{df}{dr}-l\frac{f}{r}\right). \tag{5.66}$$

Les harmoniques réelles étant orthonormales, on obtient :

$$\begin{aligned}D_{\alpha\mu;x}^{(vit)} =& \frac{1}{2}\sum_{il_im_i}C_{\alpha,il_im_i}\sum_{jl_jm_j}C_{\mu,jl_jm_j}\left\{\delta_{l_j+1,l_i}\left(\int_0^\infty j_{l_i}(k_ir)\left[\left(\frac{d}{dr}-l_j\frac{1}{r}\right)j_{l_j}(k_jr)\right]r^2dr\right)\right.\\ &\times\left[\sqrt{\frac{(l_j+m_j+2)(l_j+m_j+1)}{(2l_j+3)(2l_j+1)}}\delta_{m_j+1,m_i}-\sqrt{\frac{(l_j-m_j+2)(l_j-m_j+1)}{(2l_j+3)(2l_j+1)}}\delta_{m_j-1,m_i}\right]\\ &-\delta_{l_j-1,l_i}\left(\int_0^\infty j_{l_i}(k_ir)\left[\left(\frac{d}{dr}+(l_j+1)\frac{1}{r}\right)j_{l_j}(k_jr)\right]r^2dr\right)\\ &\left.\times\left[\sqrt{\frac{(l_j-m_j)(l_j-m_j-1)}{(2l_j+1)(2l_j-1)}}\delta_{m_j+1,m_i}-\sqrt{\frac{(l_j+m_j)(l_j+m_j-1)}{(2l_j+1)(2l_j-1)}}\delta_{m_j-1,m_i}\right]\right\}\end{aligned} \tag{5.67}$$

alors que pour la composante en y,

$$
\begin{aligned}
D^{(vit)}_{\alpha\mu;y} =& \frac{1}{2}\sum_{il_im_i} C_{\alpha,il_im_i} \sum_{jl_jm_j} C_{\mu,jl_jm_j} \frac{|m_j|}{m_j} \left\{ \delta_{l_j+1,l_i} \left(\int_0^\infty j_{l_i}(k_i r) \left[\left(\frac{d}{dr} - l_j \frac{1}{r} \right) j_{l_j}(k_j r) \right] r^2 dr \right) \right. \\
& \times \left[\sqrt{\frac{(l_j+m_j+2)(l_j+m_j+1)}{(2l_j+3)(2l_j+1)}} \delta_{m_j+1,m_i} + \sqrt{\frac{(l_j-m_j+2)(l_j-m_j+1)}{(2l_j+3)(2l_j+1)}} \delta_{m_j-1,m_i} \right] \\
& - \delta_{l_j-1,l_i} \left(\int_0^\infty j_{l_i}(k_i r) \left[\left(\frac{d}{dr} + (l_j+1) \frac{1}{r} \right) j_{l_j}(k_j r) \right] r^2 dr \right) \\
& \left. \times \left[\sqrt{\frac{(l_j-m_j)(l_j-m_j-1)}{(2l_j+1)(2l_j-1)}} \delta_{m_j+1,m_i} + \sqrt{\frac{(l_j+m_j)(l_j+m_j-1)}{(2l_j+1)(2l_j-1)}} \delta_{m_j-1,m_i} \right] \right\}
\end{aligned}
\tag{5.68}
$$

et enfin, pour la composante en z :

$$
\begin{aligned}
D^{(vit)}_{\alpha\mu;z} =& \sum_{il_im_i} C_{\alpha,il_im_i} \sum_{jl_jm_j} C_{\mu,jl_jm_j} \delta_{l_j+1,l_i} \left(\int_0^\infty j_{l_i}(k_i r) \left[\left(\frac{d}{dr} - l_j \frac{1}{r} \right) j_{l_j}(k_j r) \right] r^2 dr \right) \\
& \times \left[\sqrt{\frac{(l_j+m_j+1)(l_j-m_j+1)}{(2l_j+3)(2l_j+1)}} \delta_{m_j,m_i} \right] .
\end{aligned}
\tag{5.69}
$$

Les dérivées des fonctions de Bessel sont calculées en utilisant une procédure d'interpolation cubique, et les intégrales radiales sont ensuite évaluées par quadrature de Simpson. Les éléments dipolaires sont impairs en jauge des vitesses, *i.e.* ils vérifient : $D^{(long)}_{\alpha\mu;u} = -D^{(long)}_{\mu\alpha;u}$.

II. 2 Distribution de photoélectrons dans le référentiel moléculaire

Les couplages dipolaires étant connus, on procède à la résolution du système d'équations différentielles couplées (5.41) liant les amplitudes de transition de façon à reconstruire à tout temps t la fonction d'onde totale du système $\psi(\hat{\boldsymbol{R}}, \boldsymbol{r}, t)$ pour une orientation moléculaire $\hat{\boldsymbol{R}}$ donnée. La résolution se fait en utilisant l'algorithme de Cash-Karp [Press 07], basé sur une approche de Runge-Kutta à pas variable d'ordre 5.

L'ESDT peut être résolue en jauge des longueurs ou en jauge des vitesses. Les fonctions d'onde totales associées sont reliées entre elles par un facteur de phase $e^{-i\chi(\boldsymbol{r},t)}$ où $\chi(\boldsymbol{r}, t) = -\boldsymbol{r} \cdot \mathbf{A}(t)$ [Cohen-Tannoudji 73]. Aussi, pour autant que la base d'états propres de H_0 soit suffisamment complète pour reproduire ce facteur de transformation de jauge, les calculs numériques effectués dans les deux jauges conduisent à la même densité électronique $|\phi(\hat{\boldsymbol{R}}, \boldsymbol{r}, t)|^2$. C'est formellement le cas dans notre approche spectrale où la base primitive de Bessels est complète dans la limite $k_{max} \to \infty$ et $l_{max} \to \infty$. Dans la pratique, le fait de limiter k_{max} à une (grande) valeur finie n'est pas rédhibitoire sachant qu'aucun état du

continu d'énergie supérieure à $k_{max}^2/2$ n'est significativement peuplé. Par contre, la valeur finie de l_{max} est plus problématique. En effet, le moment canonique acquis par l'électron en jauge des longueurs est $\mathbf{p} = \dot{\mathbf{r}}$, conduisant à de grandeurs valeurs de moment cinétique $\mathbf{L} = \boldsymbol{r} \wedge \mathbf{p}$. En jauge des vitesses, le moment canonique est plus faible, sachant qu'on soustrait à $\dot{\mathbf{r}}$ le moment $-\mathbf{A}(t)$ acquis par l'électron libre sous l'effet du champ laser (voir (3.12)) ; le moment cinétique est alors plus faible, si bien que la convergence selon l_{max} est bien plus rapide en jauge des vitesses qu'en jauge des longueurs [Cormier 97]. C'est pourquoi nous préfèrerons résoudre l'ESDT en jauge des vitesses, comme c'est généralement le cas dans tous les travaux dédiés à la description de l'ionisation en champ fort [Cormier 97, Demekhin 11].

À la fin de l'impulsion laser de durée τ, la partie ionisante de la fonction d'onde totale est définie en restreignant sa décomposition sur les états propres de H_0 aux seuls états d'énergie positive, ce qui donne :

$$\psi_{ion}^{mol}(\hat{\boldsymbol{R}}, \boldsymbol{r}, \tau) = \sum_{\substack{\nu \\ \varepsilon_\nu > 0}} a_\nu(\hat{\boldsymbol{R}}, \tau)\varphi_\nu(\boldsymbol{r})e^{-i\varepsilon_\nu \tau} \tag{5.70}$$

pour une orientation moléculaire $\hat{\boldsymbol{R}}$ donnée. On rappelle que les états $\varphi_\nu(\boldsymbol{r})$ sont implicitement définis dans le référentiel moléculaire. On notera qu'on ne peut ainsi différencier de manière univoque les composantes d'excitation et d'ionisation en cours d'interaction. En effet, les énergies $\{\varepsilon_\alpha\}$ se réfèrent au système non perturbé par le champ ; or ce dernier induit une modification des états lors de l'interaction, par effet Stark dynamique, impliquant une variation de l'énergie des états – c'est ainsi que le potentiel d'ionisation est augmenté de l'énergie pondéromotrice $U_p = \frac{I}{4\omega^2}$ au maximum de l'impulsion laser. Il n'en reste pas moins que les énergies non perturbées sont souvent utilisées pour observer la variation dans le temps des probabilités d'excitation ($\varepsilon_\alpha < 0$) et d'ionisation ($\varepsilon_\alpha > 0$). En fin d'interaction où champ et potentiel-vecteur sont nuls, la définition (5.70) est bien univoque.

L'expérience mesure la distribution d'électrons éjectés, directement reliée au module au carré de ψ_{ion}^{mol}, mais définie dans l'espace des moments $\mathbf{p}$. On notera que la mesure de cette distribution dans le référentiel moléculaire n'est possible que dans le cadre d'expériences en coïncidence où le référentiel moléculaire $\hat{\boldsymbol{R}}$ est défini par les directions d'éjection des fragments moléculaires [Veyrinas 16]. Il nous faut donc procéder à la transformation de Fourier de (5.70). Calculer la transformée des états moléculaires $\varphi_\nu(\boldsymbol{r})$ n'est pas trivial, alors que ça le devient pour des états inhérents à des potentiels isotropes [Bransden 03]. On utilise alors le développement (5.13) des orbitales $\varphi_\nu(\boldsymbol{r})$ sur les fonctions de Bessel

primitives $\phi_{il_im_i}(\boldsymbol{r})$ pour récrire (5.70) selon :

$$\psi_{ion}^{mol}(\hat{\boldsymbol{R}},\boldsymbol{r},\tau)=\sum_{i,l_i,m_i} b_{i,l_i,m_i}(\hat{\boldsymbol{R}},\tau)\phi_{il_im_i}(\boldsymbol{r}) \tag{5.71}$$

où

$$b_{i,l_i,m_i}(\hat{\boldsymbol{R}},\tau)=\sum_{l_i,m_i,\nu/\varepsilon_\nu>0} a_\nu(\hat{\boldsymbol{R}},\tau)C_{\nu;jl_jm_j}e^{-i\varepsilon_\nu\tau}\delta_{l_il_j}\delta_{m_im_j}. \tag{5.72}$$

Les fonctions primitives $\phi_{il_im_i}(\boldsymbol{r})=j_{l_i}(k_ir)\mathcal{Y}_{l_i}^{m_i}(\Omega_{\boldsymbol{r}})$, relatives à une particule libre, sont à symétrie sphérique. Cette symétrie se conserve dans l'espace des moments où la fonction devient $\tilde{\phi}_{il_im_i}(\boldsymbol{p})=\tilde{j}_{il_i}(p)\mathcal{Y}_{l_i}^{m_i}(\Omega_{\boldsymbol{p}})$. La partie radiale $\tilde{j}_{il_i}(p)$ de la fonction peut être facilement calculée en partant de la transformée de Fourier de la fonction tridimensionnelle :

$$\begin{aligned}\tilde{\phi}_{il_im_i}(\boldsymbol{p}) &= \tilde{j}_{il_i}(p)\mathcal{Y}_{l_i}^{m_i}(\Omega_{\boldsymbol{p}}) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\boldsymbol{r}e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}j_{l_i}(k_ir)Y_{l_i}^{m_i}(\Omega_{\boldsymbol{r}}).\end{aligned} \tag{5.73}$$

Utilisant le développement en ondes partielles de $e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}$,

$$e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}=4\pi\sum_{l,m} i^l j_l(kr)Y_l^m(\Omega_{\boldsymbol{p}})Y_l^{m*}(\Omega_{\boldsymbol{r}}), \tag{5.74}$$

on a :

$$\begin{aligned}\tilde{\phi}_{il_im_i}(\boldsymbol{r}) &= \tilde{j}_{il_i}(p)Y_{l_i}^{m_i}(\Omega_{\boldsymbol{p}}) \\ &= \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}}\sum_{l,m}Y_l^m(\Omega_{\boldsymbol{p}})\left(\int_0^{r_{max}}dr\ r^2j_{l_i}(k_ir)j_l(kr)\right)\int d\Omega_{\boldsymbol{r}}Y_l^{m*}(\Omega_{\boldsymbol{r}})Y_{l_i}^{m_i}(\Omega_{\boldsymbol{p}}),\end{aligned} \tag{5.75}$$

ce qui donne par identification, étant donné que les harmoniques sont orthonormales :

$$\tilde{j}_{il_i}(p)=\tilde{n}(-i)^{l_i}\int_0^{r_{max}}dr\ r^2j_{l_i}(k_ir)j_k(kr). \tag{5.76}$$

$\tilde{n}$ est un facteur de normalisation tel que, selon le théorème de Parseval, $\int_0^{r_{max}}dr\ r^2j_{l_i}^2(k_ir)=\int_0^\infty dp\ p^2|\tilde{j}_{il_i}(p)|^2$. Les fonctions $\tilde{\phi}_{il_im_i}(\boldsymbol{p})$ étant connues, on transpose alors (5.71) dans l'espace des moments pour obtenir :

$$\begin{aligned}\psi_{ion}^{mol}(\hat{\boldsymbol{R}},\boldsymbol{p},\tau) &= \sum_{i,l_i,m_i} b_{i,l_i,m_i}(\hat{\boldsymbol{R}},\tau)\tilde{\phi}_{il_im_i}(\boldsymbol{p}) \\ &= \sum_{i,l_i,m_i} b_{i,l_i,m_i}(\hat{\boldsymbol{R}},\tau)\tilde{j}_{il_i}(p)Y_{l_i}^{m_i}(\Omega_{\boldsymbol{p}}).\end{aligned} \tag{5.77}$$

La distribution de photoélectrons en fin d'interaction est alors simplement :

$$\mathcal{P}^{mol}(\hat{\boldsymbol{R}}, \boldsymbol{p}) = |\psi_{ion}^{mol}(\hat{\boldsymbol{R}}, \boldsymbol{p}, \tau)|^2. \tag{5.78}$$

Pour $t > \tau$, la distribution de photoélectrons est radialement stationnaire sur l'échelle des énergies. Néanmoins, elle ne l'est pas strictement sur l'échelle des impulsions sachant qu'au fur et à mesure que l'électron s'éloigne du cœur ionique, l'énergie potentielle $V \propto -0.8/r$ augmente, ce qui conduit à un amoindrissement de p sachant que $\varepsilon = p^2/2 + V$. Cependant pour des valeurs de τ assez grandes (plusieurs centaines d'unités atomiques), l'électron a déjà atteint la zone asymptotique à $t = \tau$, si bien que $\mathcal{P}^{mol}(\hat{\boldsymbol{R}}, \boldsymbol{p})$ n'évolue plus significativement pour $t > \tau$.

II. 3 Distribution de photoélectrons dans le référentiel du laboratoire et cible moléculaire aléatoirement orientée

Dans les expressions précédentes, **p** se réfère au moment de l'électron dans le référentiel moléculaire. Or, la plupart des expériences ne détectent que l'électron sortant, si bien qu'on ne peut remonter à l'orientation du référentiel moléculaire. Aussi, la distribution de moments est directement liée au détecteur, dans le référentiel du laboratoire. Les composantes du moment dans le référentiel du laboratoire sont obtenues à partir de celles de **p** dans le référentiel moléculaire en effectuant la rotation inverse de celle que nous avons faite pour exprimer **E** et **A** dans le référentiel moléculaire. On a alors, pour une orientation moléculaire donnée, la fonction d'onde ionisante :

$$\psi_{ion}^{lab}(\hat{\boldsymbol{R}}, \boldsymbol{p}, \tau) = \sum_{i,l_i,m_i} b_{i,l_i,m_i}(\hat{\boldsymbol{R}}, \tau)\tilde{j}_{il_i}(p)\mathcal{R}^{-1}(\hat{\boldsymbol{R}}) \left[\mathcal{Y}_{l_i}^{m_i}(\Omega_{\boldsymbol{p}})\right] \tag{5.79}$$

sachant que les rotations n'affectent que les composantes angulaires de **p**. Il est alors utile d'introduire explicitement les harmoniques complexes dans l'expression de ψ_{ion}^{lab}, ce qui donne, selon (5.8),

$$\psi_{ion}^{lab}(\hat{\boldsymbol{R}}, \boldsymbol{p}, \tau) = \sum_{i,l_i,m_i} b_{i,l_i,m_i}(\hat{\boldsymbol{R}}, \tau)\tilde{j}_{il_i}(p) \sum_{m_j} y_{m_i m_j}\mathcal{R}^{-1}(\hat{\boldsymbol{R}}) \left[Y_{l_j}^{m_j}(\Omega_{\boldsymbol{p}})\right]. \tag{5.80}$$

Les harmoniques complexes sont, en effet, fonctions propres de L^2 et L_z. Aussi, on a affaire dans (5.80) à la rotation de moments angulaires. Or, l'opérateur unitaire de rotation d'un angle α autour d'un axe dirigé selon **n** s'écrit $\mathcal{R}_\alpha = e^{-i\alpha\mathbf{n}.\mathbf{L}}$. Aussi, sachant que

$\mathcal{R}(\hat{\boldsymbol{R}}) = \mathcal{R}_\gamma \mathcal{R}_\beta \mathcal{R}_\alpha$, on a $\mathcal{R}^{-1}(\hat{\boldsymbol{R}}) = \mathcal{R}_{-\alpha} \mathcal{R}_{-\beta} \mathcal{R}_{-\gamma}$ et :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}^{-1}(\hat{\boldsymbol{R}}) \left[\mathcal{Y}_{l_j}^{m_j}(\Omega_{\boldsymbol{p}_{mol}}) \right] &= \sum_{m'} \langle \mathcal{Y}_{l_j}^{m'} | \mathcal{R}^{-1}(\hat{\boldsymbol{R}}) | \mathcal{Y}_{l_j}^{m_j} \rangle \, \mathcal{Y}_{l_j}^{m'}(\Omega_{\boldsymbol{p}_{lab}}) \\ &= \sum_{m'} e^{im'\alpha} \langle \mathcal{Y}_{l_j}^{m'} | e^{i\beta L_y} | \mathcal{Y}_{l_j}^{m_j} \rangle \, e^{im_j\gamma} \mathcal{Y}_{l_j}^{m'}(\Omega_{\boldsymbol{p}_{lab}}) \end{aligned} \tag{5.81}$$

où $\boldsymbol{p}_{mol}$ et $\boldsymbol{p}_{lab}$ se réfèrent aux moments dans les référentiels moléculaire et du laboratoire, par souci de clarté. Notant $d_{m'm_j}(\beta) = \langle \mathcal{Y}_{l_j}^{m'} | e^{i\beta L_y} | \mathcal{Y}_{l_j}^{m_j} \rangle$ la matrice de rotation dite de Wigner, dont les états se calculent en utilisant des relations de recurrence [Rose 61], et par extension, $D^{-1}_{m'm_j}(\hat{\boldsymbol{R}}) = \langle \mathcal{Y}_{l_j}^{m'} | \mathcal{R}^{-1}(\hat{\boldsymbol{R}}) | \mathcal{Y}_{l_j}^{m_j} \rangle$, on a alors pour (5.80) :

$$\psi_{ion}^{lab}(\hat{\boldsymbol{R}}, \boldsymbol{p}, \tau) = \sum_{i,l_i,m_i} b_{i,l_i,m_i}(\hat{\boldsymbol{R}}, \tau) \tilde{j}_{il_i}(p) \sum_{m_j} C_{m_i m_j} \sum_{m'} D^{-1}_{m'm_j}(\hat{\boldsymbol{R}}) \mathcal{Y}_{l_j}^{m'}(\Omega_{\boldsymbol{p}_{lab}}). \tag{5.82}$$

Pour une orientation moléculaire $\hat{\boldsymbol{R}}$ donnée, on a alors la distribution de photoélectrons en fin d'interaction dans le référentiel du laboratoire :

$$\mathcal{P}(\hat{\boldsymbol{R}}, \mathbf{p}_{lab}) = |\psi_{ion}^{lab}(\hat{\boldsymbol{R}}, \boldsymbol{p}_{lab}, \tau)|^2. \tag{5.83}$$

Dans les études chiroptiques, l'échantillon moléculaire est généralement aléatoirement orienté. On obtient alors la distribution d'électrons correspondante en intégrant (5.83) sur toutes les orientations moléculaires possibles :

$$\mathcal{P}(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{8\pi^2} \int \mathcal{P}(\hat{\boldsymbol{R}}, \mathbf{p}_{lab}) d\hat{\boldsymbol{R}} \tag{5.84}$$

où $d\hat{\boldsymbol{R}} = d\alpha \sin(\beta) d\gamma$ et $\int d\hat{\boldsymbol{R}} = 1/8\pi^2$. Dans la pratique, l'intégrale (5.84) est approchée par une quadrature numérique sur un nombre fini d'orientations. On définit une grille tridimensionnelle d'orientations $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ avec pour intervalles $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ et $\Delta\gamma$ pas forcément égaux. L'ESDT est résolue pour chacune de ces orientations afin d'évaluer :

$$\mathcal{P}(\boldsymbol{p}) = \sum_{i=1}^{N_{orient}} w_i \mathcal{P}(\hat{\boldsymbol{R}}_i, \mathbf{p}_{lab}) \tag{5.85}$$

où les $\{w_i\}$ sont les points de quadrature. Dès lors que le nombre d'orientations N_{orient} est grand, on peut utiliser $w_i = 1/N_{orient}$. La convergence de la distribution en fonction du nombre d'orientations introduit devra bien entendu être vérifiée.

Cela clôt l'exposé du cadre théorique de notre approche spectrale. Nous la mettons en pratique dans la Section suivante afin d'interpréter les expériences récemment menées au

CELIA.

Deuxième partie

Résultats

Il a été montré que le PECD persiste en régime de champ fort [Beaulieu 16, Fehre 19]. Cela est intéressant d'un point de vue non seulement applicatif – le PECD en champ fort donne accès à la différentiation énantiomérique comme le PECD en régime XUV standard – mais aussi fondamental. On peut alors formellement accéder à la réponse chiroptique du système à l'échelle attoseconde. Ici, on se propose d'utiliser le processus d'ionisation chirale en champ fort de manière inverse, c'est-à-dire d'utiliser l'observation de la réponse chiroptique pour remonter à l'origine du mécanisme d'ionisation, et plus particulièrement à l'influence du potentiel sur l'ionisation tunnel.

En effet, cette influence n'est à ce jour pas encore établie de façon certaine. Cela est partiellement dû au fait que la plupart des travaux ayant trait à l'ionisation en champ fort sont analysés à l'aide de l'approximation SFA, dans laquelle l'effet du potentiel ionique sur la dynamique électronique est négligé. On a mentionné en Section II que cette approximation donne néanmoins une description de la dynamique assez fiable, le concept d'orbites quantiques permettant, de plus, de visualiser intuitivement les mécanismes sous-jacents à l'interaction [Milošević 06]. Pour exemple, Salières *et al.* [Salieres 01] ont montré que la forme du spectre de photoélectrons issus de l'ionisation d'atomes de Xénon par une impulsion laser intense pouvait être globalement reproduite, et comprise, en utilisant SFA : le spectre est principalement constitué d'électrons dont l'énergie s'étend de 0 à $2U_P$, associés aux trajectoires directes et indirectes évoquées dans les Sections I et II ; le spectre montre cependant une composante de haute énergie, s'étendant jusqu'à $\sim 10U_P$, associée à des orbites quantiques venant recollisionner, sous l'effet du champ, sur le cœur ionique avant d'être finalement expulsées vers le détecteur. Il s'agit là d'un processus de recollision électronique sur le cœur ionique, assistée par laser. Toutefois, plutôt que de diffuser sur le cœur ionique, l'électron venant recollisionner peut se recombiner avec ce dernier. Le recombinaison est accompagnée de l'émission d'un photon, dans le domaine XUV. Ce processus est connu sous le nom de génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG, [Corkum 93, Lewenstein 94]. L'énergie maximale d'un électron recollisionnant est $\sim 3.2U_P$, si bien que le rayonnement émis par l'ensemble des électrons recombinants a une grande largeur spectrale, conduisant à l'émission d'impulsions attosecondes. Ces impulsions peuvent être utilisés pour sonder « ex situ » la structure et la dynamique de systèmes atomiques et moléculaires [Klünder 11, Schultze 10] ou analysées pour recueillir « in situ » des informations relatives à la structure et à la dynamique de la cible irradiée [Itatani 04, Shafir 09, Wong 13, Kraus 15, Worner 11]. Tant les propriétés des impulsions HHG utilisées « ex situ » que l'interprétation des informations récoltées « in situ » sont, encore une fois, couramment obtenues en utilisant des approches théoriques découlant de SFA [Itatani 04, Le 08, Le 09, Ivanov 06, Marangos 16].

Cependant, un certain nombre d'études, tant théoriques qu'expérimentales, ont montré qu'il était important de prendre en compte les effets du potentiel dans la dynamique

d'ionisation et des processus associés. Pour exemple, SFA ne peut reproduire les structures à basse énergie observées dans les spectres ATI d'ionisation d'atomes et de molécules en champ fort. Ces structures, d'abord observées lors de l'ionisation simple de l'atome de Néon [Moshammer 03], existent indépendamment du système ionisé [Blaga 09], ce qui témoigne d'un phénomène universel lors de l'ionisation en champ fort. La distribution angulaire du spectre de photoélectrons fait apparaître également une structuration en forme d'éventail que le modèle SFA ne peut décrire correctement [Rudenko 04, Chen 06, Arbó 06a]. Elle s'explique par l'interférence entre diverses orbites quantiques, dans laquelle le potentiel joue forcément un rôle puisque SFA ne peut le résoudre. Aussi, la polarisation des harmoniques induites par interaction avec un champ elliptique [Shafir 12] permet d'accéder à l'influence du potentiel et de mettre notamment en exergue son influence sur l'angle de recombinaison et sa capacité à focaliser la trajectoires des électrons s'éloignant le plus du cœur ionique. On parle là de *Coulomb focusing*.

Une première correction à l'approche SFA consiste à y inclure les effets de potentiel sur les trajectoires au cours de la propagation de l'électron dans le continuum. Cette méthode, appelée CCSFA (pour *Coulomb-Corrected SFA*), utilise les trajectoires SFA comme approximation d'ordre 0 et inclue les effets du potentiel comme une perturbation de la phase $S(\mathbf{r}, t)$ entrant dans la définition de l'amplitude de transition $e^{iS(\mathbf{r},t)}$ ([Yan 12, Popruzhenko 08, Yan 10]). Un certain nombre d'études expérimentales se sont basées sur la méthode CCSFA pour exploiter leur données et reproduire les spectres expérimentaux là où le modèle SFA échouait [Porat 18, Huismans 11].

Dans CCSFA, tout comme dans la majorité des approches alternatives développées dernièrement, et que nous mentionnerons au long de ce chapitre, l'effet du potentiel coulombien est uniquement pris en compte lors de la propagation dans le continuum. Aussi, diverses équipes ont alors décidé de se focaliser sur le mécanisme tunnel en observant la distribution angulaire des photoélectrons dans le plan de polarisation. En effet, partant de SFA où $\boldsymbol{p}(t \to \infty) = -\boldsymbol{A}(t_0)$, on observe que la mesure de $\boldsymbol{p}$ permet de remonter au temps d'ionisation t_0. Un champ tournant peut alors servir d'horloge via la rotation de $\boldsymbol{A}(t)$, si bien que cette technique liant temps d'ionisation et moment final est dite *attoclock*. Lorsque le champ est elliptique et passe par un maximum au temps t_0, on s'attend donc à ce que la distribution de moments des électrons pointe dans la même direction que $-\boldsymbol{A}(t_0)$. De nombreuses expériences ont montré un décalage entre $-\boldsymbol{A}(t_0)$ et la direction du maximum de la densité [Eckle 08a, Eckle 08b, Boge 13, Landsman 14, Camus 17], comme si les électrons avaient été ionisés à $t_0' \neq t_0$. L'interprétation de ce décalage temporel a soulevé de nombreux débats [Pfeiffer 12, Landsman 15, Camus 17, Kheifets 20]. La possibilité d'un temps non nul lors de la traversée de la barrière par effet tunnel a été évoquée, alors que cette traversée est instantanée dans le cadre SFA. Il se trouve que les expériences menées dans un régime d'ionisation tunnel non-adiabatique ont été interprétées à l'aide

de modèles adiabatiques, induisant un premier décalage factice. De plus, la relation temps d'ionisation $\leftrightarrow$ moment final est influencée par le potentiel lors de la diffusion de l'électron sortant du tunnel, selon $\boldsymbol{p}(t \to \infty) = -\boldsymbol{A}(t_0) - \int_{t_0}^{+\infty} \boldsymbol{\nabla}(V)dt$. Cela constitue un second motif de décalage par rapport au maximum du champ [Torlina 15]. Au final, ces nombreux débats fondamentaux se sont focalisés sur la temporalité de l'effet tunnel mais n'ont pas permis d'apporter de conclusions claires sur l'effet du potentiel sous la barrière (voir toutefois [Yan 12]). Or, c'est ce qui nous intéresse ici.

Rappelons en effet que l'objectif de notre travail est d'évaluer l'influence du potentiel sur le mécanisme d'ionisation en champ fort, incluant la traversée du tunnel et la diffusion électronique ultérieure. En ce sens, l'utilisation de la chiralité est essentiel ; elle doit conduire à une dissymétrie avant/arrière directement reliée au potentiel chiral. Expérimentalement, la mesure de la dissymétrie avant/arrière de l'amplitude du paquet d'ondes émis, ou l'utilisation de techniques comme l'attoclock, précédemment utilisées dans le cadre de potentiels non-chiraux, va nous permettre d'isoler le rôle du potentiel, seul capable de générer cette dissymétrie. L'analyse théorique va nous permettre ensuite de distinguer le rôle du potentiel lors de l'ionisation tunnel et lors de la diffusion, utilisant les approches théoriques précédemment décrites.

Afin d'accéder aux observables chiroptiques, il est nécessaire d'utiliser un champ chiral. Le champ le plus simple serait un champ elliptique, le temps d'ionisation t_0 étant localisé au voisinage du maximum du champ. Cependant nous utiliserons plutôt un champ bi-circulaire bi-chromatique, qui apporte plus de flexibilité :

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \left(\frac{\sin \omega t}{\sqrt{2}} + \sqrt{r} \frac{\sin 2\omega t}{\sqrt{2}} \right) \hat{\boldsymbol{x}} + E_0 \left(\frac{\cos \omega t}{\sqrt{2}} + \alpha \sqrt{r} \frac{\cos 2\omega t}{\sqrt{2}} \right) \hat{\boldsymbol{y}}. \tag{5.86}$$

E_0 est l'amplitude de la composante principale de pulsation ω et r est le rapport en intensité entre la composante 2ω de seconde harmonique et la composante principale. α est un paramètre pouvant prendre comme valeur 1 ou -1. Et de sa valeur dépend le sens de rotation relatif des deux composantes. Nous utiliserons dans un premier temps un champ où les 2 composantes tournent dans le même sens. Quelque soit le rapport r d'intensité, le champ total est alors quasi circulaire. Ceci est illustré dans la figure 5.8(a) dans le cas où $r = 0.1$. Il n'y aura donc qu'une famille de trajectoires émise (voir section I). Nous aurons donc accès à l'amplitude du paquet d'ondes mais pas à sa phase, sachant que l'observation d'une phase résulte nécessairement d'un processus interférentiel.

On se placera alors dans un second temps dans le cas où les composantes tournent en sens contraire (*i.e.* $\alpha = -1$). Le champ total a une symétrie C_3v et sa valeur absolue passe par trois maxima distincts au cours d'un cycle optique fondamental. L'ionisation se produit alors au niveau de ces maxima locaux, donnant lieu à des distributions de photoélectrons se recouvrant dans l'espace des moments. Les recouvrements conduisent à des processus

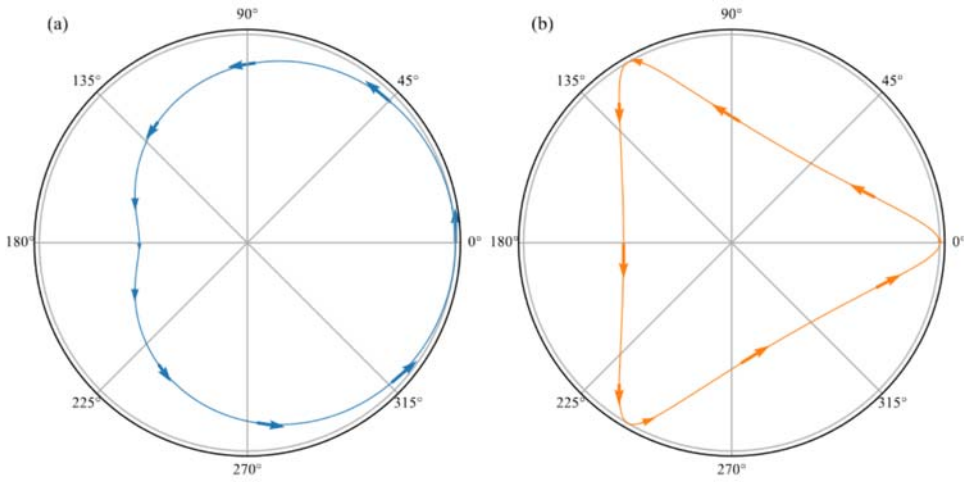


Figure 5.8 – *Formes de champs bi-circulaires bi-chromatiques pour un rapport $r = 0.1$ entre les composantes . Les flèches indiquent le sens de rotation du champ. (a) $\alpha = 1$: les 2 composantes tournent dans le même sens, on parle de champ co-tournant. (b) $\alpha = -1$: les 2 composantes tournent en sens opposé, on parle de champ contra-tournant.*

interférentiels à l'intérieur desquels il sera intéressant d'évaluer l'influence de la chiralité, signant éventuellement l'existence d'une phase chirale dans les paquets d'ondes ionisés.

À chaque maxima, deux familles de trajectoires vont être ionisées, les directes et les indirectes, et vont pouvoir interférer. Ces interférences vont être le seul moyen d'accéder à la phase entre les paquets d'ondes. Il sera donc intéressant d'ioniser une molécule chirale avec un tel champ et d'évaluer l'influence de la chiralité sur les motifs d'interférence. L'utilisation du potentiel de Yukawa va pouvoir nous aider à savoir si une phase peut être acquise lors de l'ionisation tunnel.

Au-delà des champs bi-circulaires, on considèrera enfin une impulsion composée de champs bi-linéaires bi-chromatiques polarisés orthogonalement (OTC pour *Orthogonal Two-Color*) :

$$\mathbf{E}(t) = -E_0 \left(\sqrt{r} \cos(\omega_2 t + \phi_{\omega/2\omega}) \hat{\boldsymbol{x}} + \cos(\omega_1 t) \hat{\boldsymbol{y}} \right) \tag{5.87}$$

En contrôlant la phase $\phi_{\omega/2\omega}$ entre les deux composantes, on va contrôler la forme du champ total, comme illustré dans la figure 5.9 et ainsi contrôler les paquets d'ondes directs et indirects émis de part et d'autre des maxima du champ ainsi que leurs interférences.

Les résultats de calculs ESDT seront analysés au moyen d'un modèle chiral-SFA, dans lequel on paramétrera l'influence de la chiralité sur la phase ou l'amplitude des paquets d'ondes émis de façon instantanée (lors de l'ionisation tunnel) ou continue (lors de la dif-

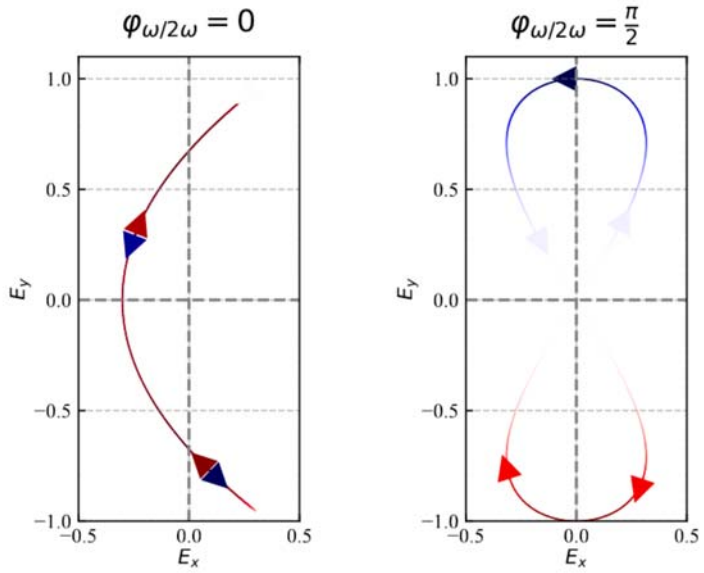


Figure 5.9 – *Forme d'un champ bi-linéaire bi-chromatique orthogonal pour différentes valeurs de la phase $\phi_{\omega/2\omega}$. Les flèches indiquent le sens de rotation du champ et la couleur indique la chiralité instantanée.*

fusion). La comparaison des résultats de ce modèle avec les calculs ESDT nous renseignera sur les mécanismes sous-jacents à la distribution finale de photoélectrons, donnant accès à l'influence du potentiel sur l'ionisation en champ fort.

Finalement, avec cette troisième configuration de champ, on pourra observer l'effet du potentiel sur les électrons de la famille indirecte. En effet, ces derniers passent un long moment sous l'influence du potentiel à proximité du cœur ionique et sont donc susceptibles d'accumuler une forte réponse chirale. Ces électrons jouent un rôle important dans bon nombre de processus secondaires de l'ionisation en champ fort, tels que la génération d'harmoniques ou la double ionisation lors de la recollision [Ivanov 96, Yudin 01]. Leur étude est donc particulièrement intéressante.

Chapitre 6

Ionisation induite par un champ bicirculaire bichromatique co-tournant

On se concentre donc ici sur l'ionisation induite par un champ :

$$\mathbf{E}(t) = f(t)\left(-E_0\left(\frac{\sin\omega t}{\sqrt{2}} + \sqrt{r}\frac{\sin 2\omega t}{\sqrt{2}}\right)\hat{\boldsymbol{x}} + E_0\left(\frac{\cos\omega t}{\sqrt{2}} + \alpha\sqrt{r}\frac{\cos 2\omega t}{\sqrt{2}}\right)\hat{\boldsymbol{y}}\right) \qquad (6.1)$$

formé par la superposition de 2 champs circulaires tournant dans le même sens et associés respectivement aux pulsations ω et 2ω. Tout au long de ce chapitre, la pulsation fondamentale sera associée à la longueur d'onde $\lambda = 800$ nm (soit $\omega = 0.057$ u.a.) ; la longueur d'onde associée à la seconde harmonique, de pulsation $\omega = 0.114$ u.a. est alors $\lambda = 400$ nm. $f(t)$ est la fonction d'enveloppe que nous détaillerons plus avant lors de la présentation des résultats théoriques. Expérimentalement, les impulsions ont une durée suffisamment longue (plusieurs dizaines de femtosecondes) pour que $f(t)$ n'ait aucune incidence sur les résultats. On présente dans les figures 6.1(a, c, e) les champs $\mathbf{E}(t)$ dans les cas où $f(t) = 1$ pour tout t, et $r = 0.1$, 1 et 3 respectivement. Quelque soit r, le champ total est quasi circulaire et sa valeur absolue ne passe que par un maximum par cycle optique. Sachant que nous ne considérons que des champs suffisamment intenses pour induire une ionisation tunnel (adiabatique ou non-adiabatique) dont la probabilité est proportionnelle à $e^{-2(2I_P)^{3/2}/(3E)}$, où E est la valeur instantanée du champ, on ne s'attend à observer qu'une seule famille de trajectoires électroniques, émises aux environs du maximum du champ au cours de chaque cycle optique.

Afin de corroborer cette intuition, nous avons effectué des calculs SFA relatifs à une cible de potentiel d'ionisation $I_P = 0.33$ u.a. identique à celui de la fenchone (et donc également à celui du modèle chiral précédemment présenté). Bien entendu, on ne vise pas

là à observer des grandeurs chiroptiques, mais seulement à observer la distribution typique de photoélectrons induite par le champ (6.1) - on a déjà mentionné que l'allure générale des distributions de photoélectrons est bien reproduite par SFA. L'intensité du champ composite est telle que la somme des intensités relatives aux composantes ω et 2ω vaille $I = 2.2 \times 10^{13}$ W.cm^{-2}, indépendamment du rapport r. Les distributions de photoélectrons dans le plan de polarisation sont présentées dans les figures 6.1(b, d, f). Elles sont basiquement constituées de lobes, concentriques, séparés par l'énergie d'un photon de la composante fondamentale ω. Ces lobes sont des portions d'anneaux assimilables aux pics ATI, résultants des interférences entre paquets d'ondes ionisants émis lors des différents cycles optiques consécutifs. On remarque de plus que les lobes pointent dans la direction de $-\mathbf{A}(t_0)$ où t_0 (modulo la période $T = \frac{2\pi}{\omega}$) est le temps où le champ est maximum. L'électron traverse donc bien la barrière coulombienne abaissée par le champ lorsque l'amplitude de ce dernier est grande. On vérifie également que l'ensemble des électrons, dont le moment asymptotique $\mathbf{p}$ est dictée par $\mathbf{p} = -\mathbf{A}(t)$ dans l'approximation SFA, fait partie d'une seule famille de trajectoires, émises aux environs du maximum de $\mathbf{E}(t)$ au cours de chaque cycle optique. Ci-après, nous utilisons cette famille afin d'étudier l'effet du potentiel ionique en champ fort. Le rapport r des intensités fondamentale et de seconde harmonique sera fixé à $r = 0.1$.

I Résultats expérimentaux

Les expérimentateurs du CELIA ont soumis des échantillons de (+)-fenchone et (+)-camphre à un champ bicirculaire bichromatique d'intensité fondamentale $I_\omega \approx 4 \times 10^{13}$ W.cm^{-2} et $r \approx 0.1$. Les distributions de moments de photoélectrons sont collectées au sein d'un spectromètre imageur de vitesse (VMI pour Velocity Map Imaging) qui ne donne qu'une projection 2D, $P_{proj}(p_x, p_z)$, de la distribution tridimensionnelle $P(p_x, p_y, p_z)$. Cependant, en faisant varier le délai temporel entre les composantes ω et 2ω, on induit une rotation de $\mathbf{E}(t)$ dans le plan (x, y). Collectant les distributions projetées pour chacune de ces rotations, on peut alors procéder à une reconstruction tomographique de la distribution 3D [Wollenhaupt 09, Smeenk 09] − selon le même principe que celui couramment utilisé en imagerie médicale.

Alternativement aux coordonnées cartésiennes (p_x, p_y, p_z), les coordonnées sphériques (p, θ, φ) pourront être utilisées pour repérer la position de l'électron éjecté dans l'espace des moments. Les coordonnées sont illustrées dans la figure 6.2. La coordonnée radiale p est directement reliée à l'énergie ε du photoélectron par $\varepsilon = \frac{p^2}{2}$. L'angle θ caractérise la direction d'éjection par rapport au plan de polarisation : ainsi $\theta = 0$ lorsque $p_z = 0$ et $\theta > 0$ si $p_z > 0$, tel que $\theta = \frac{\pi}{2}$ dans la direction de propagation (avant) de la lumière. $\theta < 0$ lorsque $p_z < 0$, avec $\theta = -\frac{\pi}{2}$ dans la direction opposée au sens de propagation

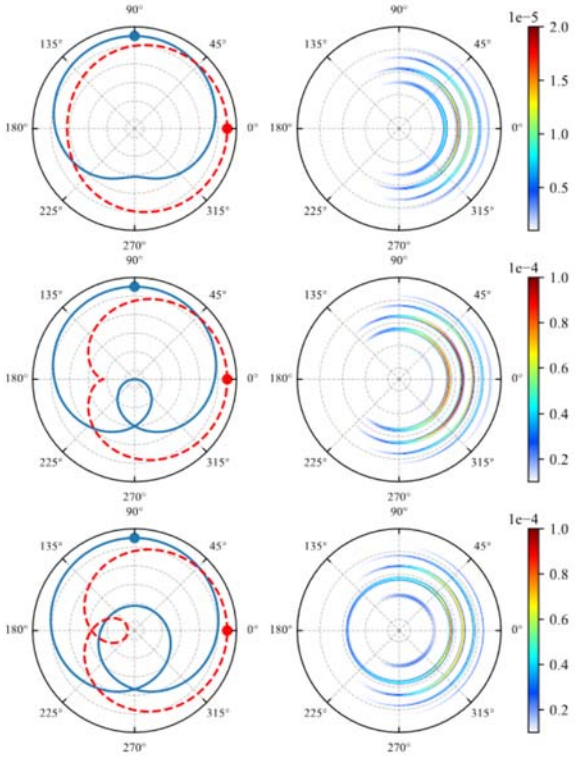


Figure 6.1 – *Distribution en moment de photoélectrons dans le plan de polarisation obtenue avec le modèle SFA lors de l'ionisation d'un système ($I_P = 0.33$ u.a.) par un champ bicirculaire bichromatique co-tournant dont la somme des intensité des composantes principales et secondaire est 2.2×10^{13} $W.cm^{-2}$. La première colonne donne la forme du champ et du potentiel associé. On identifie par un point le moment ou la valeur absolue du champ est maximum au cours d'un cycle optique. La deuxième colonne montre la distribution de photoélectrons à la fin de l'impulsion dans le plan de polarisation. Le rapport en intensité entre les composantes correspond respectivement pour chaque ligne à 0.1, 1.0 et 3.0.*

de l'impulsion. Cet angle, tout comme p_z, sera essentiel lors de l'analyse des observables chiroptiques. L'angle φ est l'angle azimuthal de polarisation. Il sera impliqué dans la caractérisation des délais angulaires attoclock.

On retiendra principalement deux observables chiroptiques pour notre étude. La première est l'asymétrie avant/arrière de l'amplitude de la distribution de photoélectrons. On parlera de FBA (pour *Forward/Backward Asymmetry*). La FBA est équivalente au PECD, mais réalisée avec un champ non circulaire. Cette asymétrie est définie par :

$$\Delta P^{f/b}(p,\theta,\varphi) = 2\frac{P(p,\theta,\varphi) - P(p,-\theta,\varphi)}{P(p,\theta,\varphi) + P(p,-\theta,\varphi)} \tag{6.2}$$

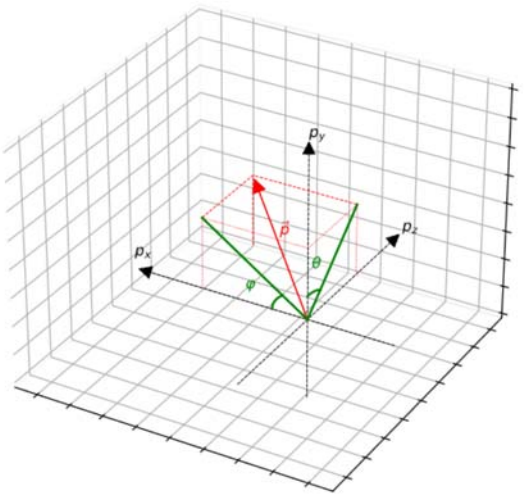


Figure 6.2 – *Relation entre les coordonnées cartésiennes (p_x, p_y, p_z) et les coordonnées sphériques (p, θ, φ) utilisées dans ce travail.*

De façon à avoir une image plus synthétique de l'évolution de la FBA en fonction de l'énergie du photoélectron, on peut moyenner $P(p, \theta, \varphi)$ sur la largeur radiale de chaque pic ATI centré sur p_n (où n est l'ordre du pic) entre $p_{n_{min}}$ et $p_{n_{max}}$ et intégrer sur l'angle azimutal φ afin d'obtenir $\overline{P_n(\theta)}$ selon :

$$\overline{P_n(\theta)} = \int_0^{2\pi} \int_{p_{n_{min}}}^{p_{n_{max}}} P(p, \theta, \varphi) p^2 dp d\varphi. \tag{6.3}$$

On définit alors la FBA moyenne associée au pic ATI d'ordre n :

$$\overline{\Delta P_n^{f/b}(\theta)} = 2\frac{\overline{P_n(\theta)} - \overline{P_n(-\theta)}}{\overline{P_n(\theta)} + \overline{P_n(-\theta)}} \tag{6.4}$$

La deuxième observable est l'angle azimutal d'éjection φ_0, où la densité de photoélectrons au sein d'un anneau ATI est maximisée. On rappelle que dans l'approximation SFA, $\varphi_0 = 0$, comme cela apparaît dans la figure 6.1 pour tous les pics ATI et quelque soit le rapport r, alors que $\varphi_0 \neq 0$ peut être dû à un temps de traversée tunnel non-nul où à l'action du potentiel sur la diffusion de l'électron après la traversée. Le potentiel étant chiral, on s'attend à ce que φ_0 soit bien une observable chiroptique. On observera alors l'évolution de φ_0 selon θ et ce pour chaque pic ATI d'ordre n soit φ_{0_n}. Afin d'évaluer la

chiralité de l'attoclock, nous définissons :

$$\Delta\varphi_{0_n}(\theta) = \varphi_{0_n}(\theta) - \varphi_{0_n}(-\theta). \tag{6.5}$$

Le déphasage angulaire peut être converti en déphasage temporel. En effet la technique attoclock se base sur le fait que le moment asymptotique $\mathbf{p}$ de l'électron ionisé est relié au potentiel vecteur $\mathbf{A}(t)$ au temps t_{ion} d'ionisation par la relation $\mathbf{p} = -\mathbf{A}(t_{ion})$ dans l'approximation SFA 3.11. Pour un champ circulaire dans le plan (x, y) tournant avec une vitesse de rotation ω constante cela conduit à un angle d'éjection $\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{p_y}{p_x}\right)$ qui évolue linéairement avec le temps d'ionisation selon $\varphi = \tan^{-1}\left[A_y(t_{ion})/A_x(t_{ion})\right] + \pi = \omega t_{ion} + \pi$. Le coefficient directeur est donné par la vitesse de rotation du champ. Pour les champs composites qui ne présentent pas une vitesse de rotation constante $\varphi_A(t_{ion}) = \tan^{-1}\left[A_y(t_{ion})/A_x(t_{ion})\right]$ n'est plus une fonction linéaire de t_{ion} et il est nécessaire de connaître la phase absolue du champ pour établir la relation entre l'angle d'éjection φ et t_{ion}. Cette phase n'est pas connue dans nos expériences si bien que nous avons du contourner le problème en considérant la linéarité de la relation entre φ et t_{ion}. Le retard chiral attoclock est donc obtenu selon :

$$\Delta t^{f/b}(\theta, p) = \frac{T_0}{2\pi}\Delta^{f/b}\varphi_0(\theta, p). \tag{6.6}$$

Afin de vérifier que notre approximation est valable on présente dans la figure 6.3 la phase φ_A du champ comme une fonction de t pour des rapports en intensité valant $r = 0.1$, 1.0 et 3.O. Pour $r = 0.1$, qui est le rapport utilisé dans nos expériences, on observe que $\varphi_A(t)$ évolue de façon quasi-linéaire avec le temps. Cela valide notre hypothèse qui reste bonne pour des rapports $r \ll 1$. On observe cependant que cette hypothèse n'aurait pas été valide pour $r \geq 1$ et que dans ce cas, il aurait fallu connaître la phase absolue du champ.

Les résultats expérimentaux sont montrés dans la figure 6.4 pour la (+)-fenchone (a-e) et le (+)-camphre (g-j). Les graphes (a) et (e) illustrent les squelettes moléculaires de (+)-fenchone et (+)-camphre, isomères de $C_{10}H_{16}O$ qui différent uniquement par la position de deux groupes méthyle CH_3. Bien que non localisés sur les carbone chiraux de $C_{10}H_{16}O$, il est bien connu que ces deux isomères conduisent à des réponses chirales bien différentes [Nahon 16]. Ceci est d'autant plus surprenant que les orbitales HOMO des deux isomères, localisées sur la liaison C-O, sont très similaires. Les orbitales sont incluses dans les graphes (a) et (f). On rappelle qu'en régime de champ fort, l'ionisation se fait quasi exclusivement à partir de la HOMO, qui dans le cadre du théorème de Koopmans, présente le potentiel d'ionisation le plus faible si bien que la probabilité d'ionisation, proportionnelle à $e^{-2(2I_P)^{3/2}/(3E)}$, est maximale à E fixé. Les graphes (b, g) montrent une coupe de la distribution angulaire de photoélectrons dans le plan de polarisation, soit

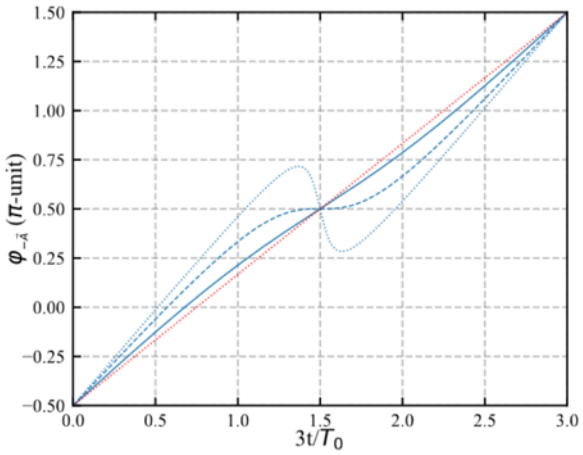


Figure 6.3 – *Évolution de la phase de* $-\mathbf{A}(t)$ *pour un champ bicirculaire bichromatique co-tournant de rapport* $r = 0.1$ *(trait plein),* $r = 1.0$ *(ligne discontinue) et* $r = 3.0$ *(trait pointillé). Le cas circulaire correspond à la ligne rouge pointillée.*

$P(p, 0, \varphi)$. Plusieurs pics ATI sont visibles. Ces ATI maximisent à différents angles azimutaux $\varphi_{0_n}(\theta = 0) \neq 0$. Comme l'orientation du champ n'est pas connue dans l'expérience, il a été convenu, de façon cohérente avec le traitement SFA, que la référence serait prise pour l'ATI le plus élevé, *i.e.* $\min[\varphi_5(\theta)] = 0$.

On notera qu'à notre connaissance, les délais attoclock n'avaient jamais été mis en évidence en fonction de θ. On voit ici qu'ils peuvent être conséquents. On remarque ensuite que tant $\varphi_{0_n}(\theta = 0)$ que $[\varphi_{0_n}(\theta) - \varphi_{0_n}(\theta = 0)]$ décroissent lorsque l'ordre ATI augmente, *i.e.* lorsque l'énergie cinétique de l'électron émis augmente. Le déphasage angulaire est quasiment nul et constant pour le cinquième ATI, ce qui peut se comprendre en considérant qu'un électron de haute énergie tend à être décrit par une onde plane, insensible au potentiel ionique, rendant alors l'approche SFA valide. Pour mesurer la sensibilité du décalage attoclock à la chiralité, on reporte dans le graphe 6.4.(e) les déphasages angulaire $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}(\theta)$ et temporel $\Delta t_n^{f/b}(\theta)$ pour $n = 1$ à 5. De façon générale, $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}(\theta)$ et $\Delta t_n^{f/b}(\theta)$ sont non-nuls et antisymétriques selon θ par définition. Cela prouve que l'attoclock est sensible au potentiel ionique chiral, cependant, on ne peut pour l'instant identifier l'origine de cette sensibilité qui peut opérer lors de l'ionisation tunnel, impliquant éventuellement des temps de traversée de barrière non nuls ou lors de la diffusion postérieure à l'éjection. On remarque que le premier ATI a un comportement singulier par rapport aux suivants. $\Delta\varphi_{0_1}^{f/b}(\theta)$ atteint $\sim 10°$ à $\theta = -40°$, correspondant à une asymétrie temporelle $\Delta t_1^{f/b}(\theta = -40°)$ de ~ 75 fs. La variation de $\Delta\varphi_{0_1}^{f/b}(\theta)$ est non linéaire alors qu'elle l'est quasiment pour les ordres supérieurs. Il semble que l'asymétrie chirale sature très rapidement, sachant que $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}(\theta)$ et $\Delta t_n^{f/b}(\theta)$ deviennent quasiment indépendant de n dès $n = 2$. Pour ces pics

d'ordre supérieur, l'asymétrie chirale reste conséquente, avec $\Delta\varphi^{f/b}_{0_{n\geq 2}}(\theta = -40°) \sim 2.5°$, correspondant à des délais $\Delta t^{f/b}_{n\geq 2}(\theta = -40°) \sim 40$ as.

Dans le graphe 6.4.(e) on s'intéresse à la FBA $\overline{\Delta P^{f/b}_n(\theta)}$ définie en 6.3. Là encore, on remarque un comportement singulier du premier ATI pour lequel $\overline{\Delta P^{f/b}_n(\theta > 0)} > 0$ alors que $\overline{\Delta P^{f/b}_{n\geq 2}(\theta > 0)} < 0$. L'asymétrie d'amplitude de la distribution est importante, atteignant en valeur absolue 2% à grand angle. Sur l'échelle des énergies cinétiques, la FBA change de signe aux environs du deuxième ATI, et chose surprenante, augmente ensuite avec l'ordre ATI. Ceci est un comportement inattendu sachant (i) qu'en régime XUV standard, le PECD diminue généralement lorsque l'énergie cinétique de l'électron augmente (loin du seuil d'ionisation) et (ii) que c'est aussi le cas dans le régime multiphotonique où le PECD associé à l'ionisation d'une orbitale donnée diminue lorsque l'ordre ATI augmente [Beaulieu 16, Müller 20, Lux 16]. Il est clair que le comportement observé ici doit être propre à l'ionisation en champ fort, L'étude théorique devrait être à même d'en expliquer la raison.

Dans les graphes 6.4(h-j) sont reportées les évolutions de φ_{0_n}, $\Delta\varphi^{f/b}_{0_n}$ et $\overline{\Delta P^{f/b}_n}$ en fonction de θ, dans le cas de la molécule de camphre. En comparant ces données avec les résultats obtenus pour la fenchone, on remarque que le décalage angulaire attoclock, φ_{0_n}, présente une variation avec θ similaire à celle précédemment observée, mais dont l'amplitude est significativement inférieure. Pour exemple $\varphi^{f/b}_{0_2}(\theta = 0) \sim 22°$ pour le camphre. Le premier effet isomérique montre bien que l'attoclock est sensible au potentiel ionique dont la forme est intrinsèquement liée à la géométrie moléculaire, différente entre les deux isomères. L'effet isomérique se répercute dans le déphasage angulaire $\Delta\varphi^{f/b}_{0_n}(\theta)$: ce dernier n'est, dans le camphre, significatif que pour le premier ATI, alors que $\Delta\varphi^{f/b}_{0_{n\geq 2}} \sim 0$ pour tout θ. Par contre, la FBA se comporte de façon similaire dans les 2 isomères, bien que son amplitude soit réduite pour le camphre. Le premier ATI montre encore un comportement singulier, se traduisant encore (comme dans le cas de la fenchone) par un changement de signe de $\overline{\Delta P^{f/b}_n}(\theta)$ aux environs de $n = 2$. Il n'en reste pas moins que la FBA augmente encore avec l'ordre ATI, présentant ici un effet de saturation puisque $\overline{\Delta P^{f/b}_4}(\theta) \sim \overline{\Delta P^{f/b}_5}(\theta)$.

II Résultats théoriques

Les calculs ont été faits en utilisant la méthodologie décrite dans le chapitre 5. La molécule chirale employée dans les calculs est la molécule fictive composée de quatre noyaux et d'un électron, et dont les charges et positions des noyaux sont données en (5.36). Notre espace est limité à une boîte sphérique de rayon $r_{max} = 200$ u.a., suffisamment grande pour que la partie des distributions de photoélectrons obtenues à la fin de l'impulsion ne soit pas affectée par les réflexions du paquet d'ondes sur la surface de la boîte. En effet, nous n'incluons pas dans notre traitement de potentiel absorbeur (complexe) ou de fonction

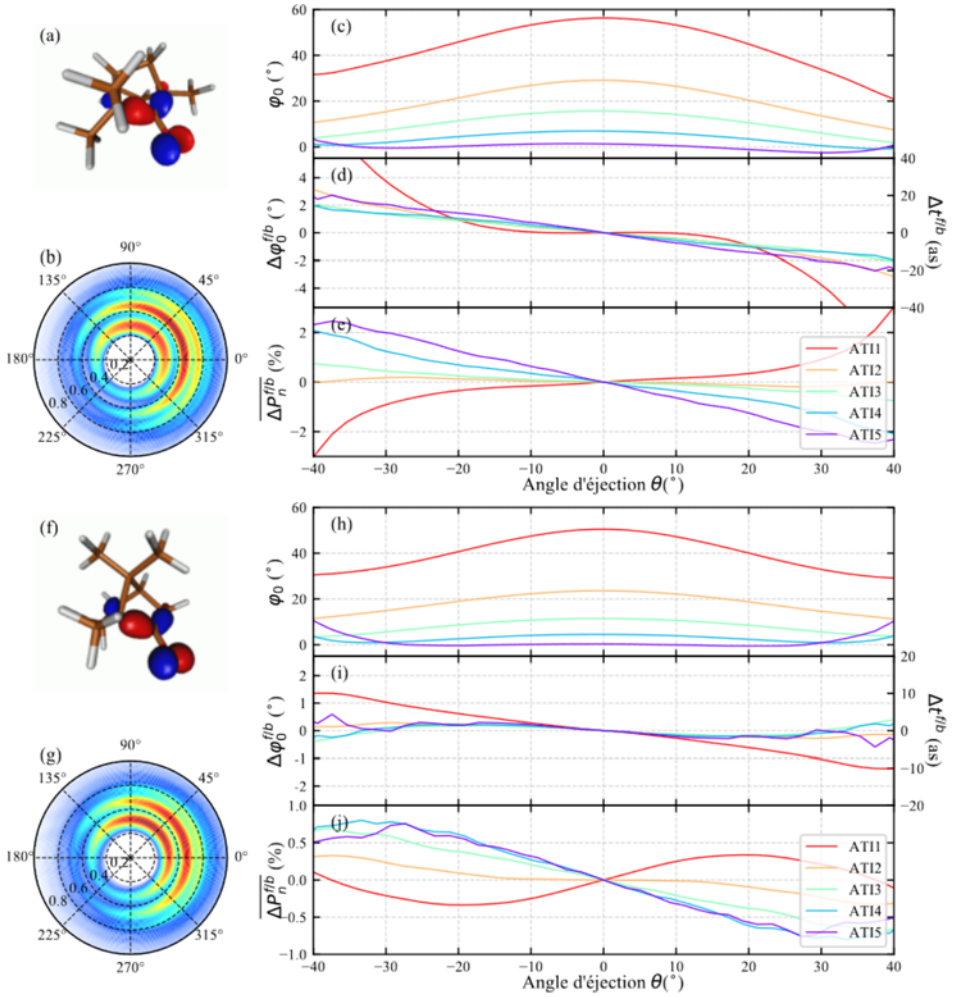


Figure 6.4 – *Mesure atto-chirale dans la (+)-fenchone ionisée par un champ bicirculaire bichromatique co-tournant d'intensité* $I_\omega = 4 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ *et de rapport* $r \sim 0,1$. *(a) Structure moléculaire et HOMO, obtenues grâce à des calculs Hartree-Fock. (b) Distribution angulaire de photoélectrons dans le plan de polarisation ; le rayon donne le moment du photoélectron en u.a. (c) Angle azimutal où la densité de photoélectrons est maximale pour chaque pic ATI et en fonction de l'angle d'éjection* θ. *(d) Asymétrie avant/arrière de l'angle azimutal d'émission maximum* $\Delta\varphi_0^{f/b}$, *convertie en temps pour donner* $\Delta t^{f/b}$, *assimilé à un retard attoclock. (e) Asymétrie du nombre d'électrons dans chaque ATI en fonction de l'angle d'éjection* θ. *(f-j) même données pour le (+)-camphre.*

de masque ayant pour effet d'absorber le flux électronique s'étendant au-delà de r_{max} [Neuhasuer 89, Heather 91]. Alors que la perte d'unitarité de la fonction d'onde totale inhérente à ces procédures permet d'évaluer facilement la probabilité d'ionisation - cette

dernière étant assimilée au défaut d'unitarité -, l'évaluation des distributions angulaires de photoélectrons est plus difficile car elle nécessite une analyse angulaire (par projection de la perte de flux) (voir toutefois [Wopperer 15, Tulsky 20]). Aussi, nous préférons utiliser ici des impulsions relativement courtes de façon à ce que le problème de réflexion du flux sur la paroi de la boîte ne soit pas prohibitif dans notre analyse. Dans la pratique, la fonction d'enveloppe $f(t)$ est telle que l'impulsion est constituée de quatre cycles fondamentaux à la fréquence ω, avec une rampe linéairement ascendante lors du premier cycle, une rampe linéairement descendante lors du dernier et deux cycles intermédiaires de durée $\tau = 4T$, avec $f(t) = 1$ si $T \leq t \leq 3T$, alors que $f(t) = \frac{t}{T}$ si $t \leq T$ et $f(t) = \frac{\tau - t}{T}$ si $t \leq 3T$. Nous verrons lors de la présentation des résultats qu'aucune onde entrante, résultante d'un phénomène parasite de réflexion du flux sur la paroi de la boîte, ne vient brouiller le signal de photoélectrons associé aux quatre premiers pics ATI de notre distribution d'électrons éjectés.

Tout comme dans l'expérience, les simulations sont faites pour un ensemble de molécules orientées aléatoirement. Dans la pratique, un nombre fini N_{orient} d'orientations est considéré pour calculer la distribution de photoélectrons selon (5.85). Il est impératif de vérifier la convergence des résultats de simulations en fonction de N_{orient} ; cette convergence est présentée dans l'annexe V et est obtenue pour des intervalles d'angles d'Euler $\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = \frac{\pi}{5}$ rad. D'autre part, pour chaque orientation moléculaire, on rappelle que la fonction d'onde totale est décomposée sur les états stationnaires de la boîte (d'énergie inférieure ou égale à 2 u.a.), et que ces derniers sont obtenus par diagonalisation de l'hamiltonien non-perturbé dans une base de fonctions de Bessel sphériques définies par k_{max} et l_{max}. On a déjà mentionné que $k_{max} = 7$ u.a. était largement suffisant pour obtenir une bonne représentation des états liés et du continu. En revanche, la valeur maximale de moment angulaire, l_{max}, est très contraignante car son augmentation conduit à des tailles de base prohibitive. Or, le moment angulaire augmente fortement, et de façon non linéaire, lors de l'ionisation en champ fort. Aussi, sachant que nous utilisons $l_{max} = 14$, nous n'avons pas pu considérer dans nos simulations des intensités de champ co-tournant aussi importante que dans l'expérience où $I_\omega = 4 \times 10^{13}$ W.cm^{-2}. Observant la convergence des distributions de photoélectrons en fonction de l_{max}, on a du se restreindre à une intensité fondamentale $I_\omega = 2 \times 10^{13}$ W.cm^{-2}. Cette restriction n'est pas gênante dans le sens où l'on reste dans un régime de champ fort où l'ionisation se fait par effet tunnel non-adiabatique. En effet, alors que dans l'expérience le paramètre de Keldysh γ vaut ~ 1.35, on a dans nos simulations $\gamma \sim 1.95$, ce qui reste assez proche de la valeur expérimentale et typique de l'ionisation par effet tunnel non-adiabatique. La convergence de la distribution théorique de photoélectrons en fonction de l_{max} est présentée dans l'annexe V.

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans la figure 6.5. Dans le graphe (a), on présente une coupe du potentiel ionique moléculaire $V(\mathbf{r})$ dans le plan (x, y). On remarque

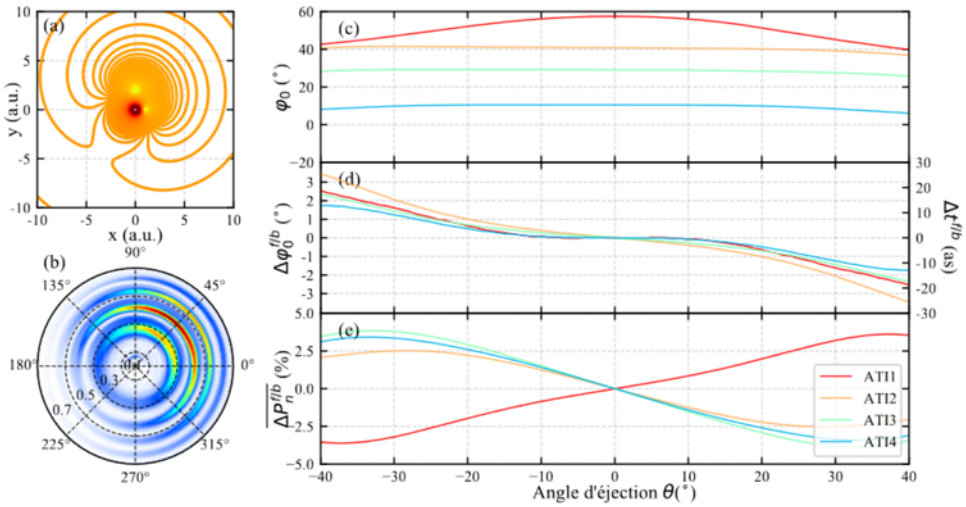


Figure 6.5 – *Résultats du calcul ESDT pour la molécule fictive ionisée par un champ bicirculaire bichromatique co-tournant d'intensité $I_\omega = 2 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ et de rapport $r = 0,1$. (a) Potentiel de la molécule fictive dans le plan de polarisation ($\theta = 0$). (b) Distribution angulaire de photoélectrons dans le plan de polarisation, le radian est le moment du photoélectron en u.a. (c) Angle azimutal d'émission maximum de densité en fonction de l'angle d'éjection θ. (d) Asymétrie avant/arrière de l'angle azimutal d'émission maximum ($\Delta\varphi_0^{f/b}$, à gauche) converti en retard attoclock ($\Delta t^{f/b}$), à droite. (e) Asymétrie du nombre de photoélectrons dans chaque ATI en fonction de l'angle d'éjection θ.*

que ce potentiel est fortement anisotrope, il devrait donc conduire à de forts effets différentiels. Dans le graphe (b), on présente la distribution angulaire de photoélectrons dans le plan de polarisation, soit $P(p_x, p_y, p_z = 0)$ ou de façon similaire $P(p, \theta = 0, \varphi)$. Cette distribution fait apparaître plusieurs pics ATI, résultants des interférences inter-cycles. On remarque que ces pics ne pointent pas dans la direction $\varphi_0 = 0$, comme le dicte l'approche SFA. Comme commenté précédemment, cette déviation est une manifestation de l'influence du potentiel sur la dynamique électronique, au niveau de l'ionisation tunnel ou au niveau de la diffusion postérieure de l'électron dans le potentiel. Pour chaque ATI d'ordre n, on extrait alors l'angle azimuthal (d'attoclock) $\varphi_{0_n}(\theta)$ maximisant la distribution d'électrons, et ce en fonction de l'angle d'éjection θ mesurant la distance au plan de polarisation. Les variations de $\varphi_{0_n}(\theta)$ sont présentées dans le graphe (c) pour $1 \leq n \leq 4$. Pour l'ATI 1, le maximum est atteint dans le plan de polarisation avec $\varphi_{0_1}(\theta = 0) \approx 60°$ et décroît jusqu'à 40° pour un angle d'éjection $\theta \sim \pm 40°$. Le décalage angulaire correspond à un délai attoclock d'environ 150 as entre les électrons émis dans ou au loin du plan de polarisation. Pour les ATIs suivants, $\varphi_{0_n}(\theta = 0)$ décroît lorsque n croît, et la valeur de $\varphi_{0_n}(\theta)$ n'évolue que très peu avec θ. Ce comportement est tout à fait similaire à celui des données expérimentales des figures 6.4(c) et (h) concernant la fenchone et le camphre, et

traduit simplement le fait que l'influence du potentiel ionique s'amenuise à mesure que l'énergie cinétique de l'électron éjecté augmente. La sensibilité des décalages attoclock à la chiralité est présentée dans le graphe (d) qui inclue les déphasages angulaire $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}(\theta)$ et temporel $\Delta t_n^{f/b}(\theta)$ définis en (6.5) et (6.6), en fonction de θ. La réponse chirale de l'attoclock est sensiblement la même pour tous les ATIs dans le sens où les variations de $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}$ en fonction de θ sont très proches pour tout n. Les déphasages chiraux sont d'autant plus grands que n augmente, ce qui est une tendance générale de bon nombre d'observables chiroptiques - ces dernières étant nécessairement nulles dans le plan de polarisation. L'effet de saturation observé dans les données expérimentales, s'exprimant par le fait que $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}$ et $\Delta t_n^{f/b}$ atteignent rapidement une valeur limite lorsque n croît, est ici reproduit sans que l'ATI 1 ne montre un comportement singulier. Finalement, on s'intéresse dans le graphe (e) à l'asymétrie en amplitude du paquet d'ondes ionisé résolue en énergie, *i.e.* à la FBA $\overline{\Delta P_n^{f/b}}(\theta)$. On remarque un changement de signe entre la FBA associée à l'ATI 1 et celles associées aux ATIs d'ordre plus élevés. En ce sens, on observe un comportement singulier de l'ATI 1, accompagné d'un effet de saturation relatif et rapide de $\overline{\Delta P_n^{f/b}}(\theta)$ lorsque $n \geq 2$. On observe donc encore un comportement similaire aux données expérimentales, ce qui est remarquable étant donnée la différence entre les structures des molécules employées et permet d'envisager l'existence d'un comportement universel de l'asymétrie des molécules chirales ionisées en champ fort. La dynamique électronique est principalement guidée par le champ fort, perturbée par la chiralité qui ne s'exprime principalement qu'au travers de l'asymétrie avant/arrière, indépendamment de l'espèce considérée.

De par leur asymétrie avant/arrière, tant les déphasage attoclock que l'amplitude d'ionisation montrent bien que le processus d'ionisation en champ fort est affecté par le potentiel ionique. Cependant, cette influence peut apparaître dans l'ionisation tunnel, où la barrière présente la forme du potentiel, ou dans le processus de diffusion électronique dès lors que l'électron est libéré. Afin de distinguer les conséquences de l'ionisation tunnel et celles de la diffusion dans le potentiel ionique on remplace le potentiel coulombien par le potentiel de Yukawa défini en (5.38). On rappelle que ce potentiel est bâti sur la base du potentiel précédent, mais écranté par le terme $e^{-(r-r_0)}$ dès lors que $r \geq r_0 = 3.5$ u.a.. Le potentiel écranté a alors une portée réduite à $r \lesssim 8$ u.a. (voir figure 5.7) si bien que le processus de diffusion électronique dans le potentiel, opérant après l'ionisation tunnel qui libère l'électron à quelques unités atomique du centre moléculaire, ne devrait plus être affecté par le potentiel. Les résultats des simulations sont présentés dans la figure 6.6.

Dans le graphe (a), on reporte le potentiel écranté dans le plan (x, y). Par comparaison avec le cas non écranté de la figure 6.5.(a), on note bien que $V(\mathbf{r}) \sim 0$ pour $r \gtrsim 8$ u.a., la partie anisotrope du potentiel ionique, incluant sa nature chirale, étant préservée aux r faibles. La distribution angulaire de photoélectrons dans le plan de polarisation est présentée dans la figure 6.6.(b). Elle montre sans ambiguïté que l'ensemble des pics ATI

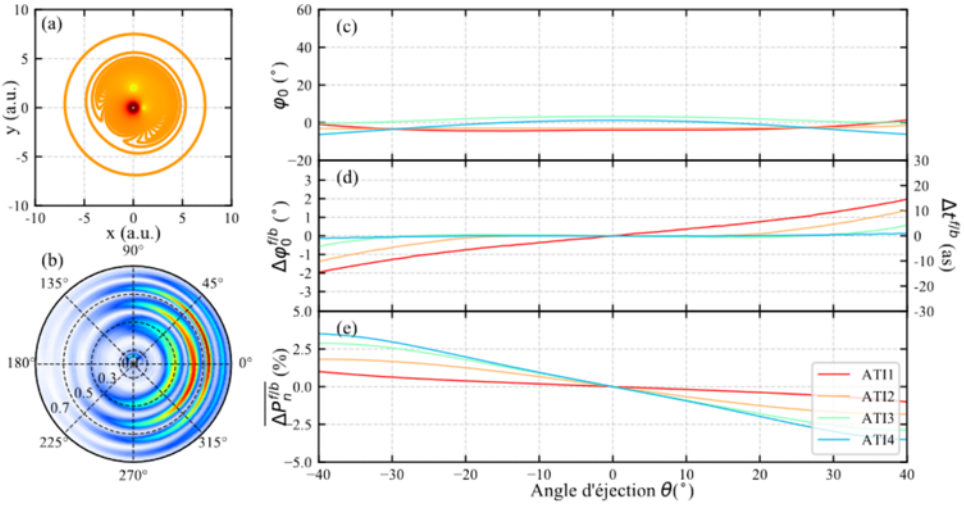


Figure 6.6 – *Résultats du calcul ESDT pour la molécule fictive habillée d'un potentiel de Yukawa ionisée par un champ bicirculaire bichromatique co-tournant d'intensité* $I_\omega = 2 \times 10^{13}$ *W.cm*$^{-2}$ *et de rapport* $r = 0.1$. *(a) Potentiel de la molécule fictive dans le plan de polarisation* ($\theta = 0$). *(b) Distribution angulaire de photoélectrons dans le plan de polarisation, le radian est le moment du photoélectron en u.a. (c) Angle azimutal d'émission maximum de densité en fonction de l'angle d'éjection* θ. *(d) Asymétrie avant/arrière de l'angle azimutal d'émission maximum* ($\Delta\varphi_0^{f/b}$, *à gauche) convertie en retard attoclock* ($\Delta t^{f/b}$), *à droite. (e) Asymétrie du nombre de photoélectrons dans chaque ATI en fonction de l'angle d'éjection* θ.

formant la distribution pointent désormais vers $\varphi_0 = 0$. On est proche en ce sens d'un comportement SFA dans lequel le moment asymptotique de l'électron est émis vers $-\boldsymbol{A}(t_0)$ ou t_0 indique le moment où la valeur absolue du champ atteint son maximum associé à $\varphi_0 = 0$. En caractérisant le barycentre $\varphi_{0_n}(\theta)$ des distributions d'électron dans chaque ATI d'ordre n en fonction de θ, on observe bien dans le graphe (c) que $\varphi_{0_n}(\theta) \sim 0$ quelque soit l'ordre n et l'angle d'éjection θ. Comme l'avait déjà montré Torlina *et al.* [Torlina 15] dans le cas de systèmes isotropes, ce résultat montre bien que les retards angulaires d'émission sont dus à l'influence du potentiel (non écranté) sur la diffusion électronique après ionisation. Nul besoin d'invoquer des temps de traversée de barrière par effet tunnel non nuls. Afin de corroborer cela, on utilise la nature chirale de la cible et reportons dans la figure 6.6.(c) les déphasages angulaires $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}(\theta)$ et temporel $\Delta t_n^{f/b}(\theta)$ différentiels. Dans leur globalité, tous ces déphasages sont significativement réduits par rapport au cas non écranté. Cependant, l'empreinte de la chiralité subsiste pour le premier pic ATI et reste visible pour le deuxième. Ceci est dû au fait que les photoélectrons de basse énergie sont ionisés à des temps proches du maximum du champ, si bien qu'ils ressortent du tunnel proche du cœur moléculaire ($r < 8$ u.a.). L'effet d'écrantage n'est

alors pas total et ces électrons sont sujets à un potentiel non strictement nul juste après leur libération, incluant l'effet rémanent d'asymétrie inhérente à la chiralité de la cible. Cet effet d'assymétrie chirale s'éteint, en revanche, pour les 2 pics ATI suivants. Concernant la FBA, présentée dans la figure 6.6(e), l'effet du potentiel de Yukawa n'est que très limité et l'ordre de grandeur est le même que dans le cas du potentiel coulombien. Cependant, on n'observe plus de comportement singulier du premier pic ATI et l'intensité augmente graduellement avec l'énergie cinétique.

La comparaison des deux simulations permet donc d'identifier que l'asymétrie attoclock se joue principalement lors de la diffusion du paquet d'ondes ionisé sous l'influence du potentiel. En revanche, l'asymétrie de l'amplitude de ce paquet d'ondes existe déjà à la sortie du tunnel, ce qui montre que le potentiel influence cette étape de l'ionisation. Il s'agit là, à notre connaissance, de la première mise en évidence de l'influence du potentiel sur le processus d'ionisation tunnel en champ fort, dans le cadre d'une étude conjointe expérience/théorie sans ambiguïtés. Nous verrons plus avant pourquoi cette influence semble grandir à mesure que l'énergie cinétique de l'électron émis augmente. Mais au-delà de l'effet d'amplitude, qu'en est-il de la phase de ce paquet d'onde ? Existe-t-il une chiralité de la phase d'émission ? L'utilisation d'un champ bicirculaire, bichromatique contra-tournant va nous permettre de répondre à cette question.

Chapitre 7

Ionisation induite par un champ bicirculaire bichromatique contra-tournant

On s'intéresse donc ici à l'ionisation induite par un champ formé par la superposition de deux composantes ω et 2ω, polarisées circulairement, mais tournant en sens opposés. Soit, avec $\alpha = -1$ dans (6.1),

$$\mathbf{E}(t) = f(t)\left(-E_0\left(\frac{\sin\omega t}{\sqrt{2}} + \sqrt{r}\frac{\sin 2\omega t}{\sqrt{2}}\right)\hat{\boldsymbol{x}} + E_0\left(\frac{\cos\omega t}{\sqrt{2}} + \alpha\sqrt{r}\frac{\cos 2\omega t}{\sqrt{2}}\right)\hat{\boldsymbol{y}}\right) \qquad (7.1)$$

Le fait que les deux composantes tournent en sens contraire modifie drastiquement la forme du champ par rapport au cas co-tournant, comme cela est illustré dans la figure 7.1 pour divers rapports r d'intensité. Le champ est loin d'une configuration circulaire pour tout rapport r, et présente une symétrie C_3v avec trois maxima bien localisés au cours d'un cycle optique fondamental. Le potentiel-vecteur $\mathbf{A}(t)$, dont l'opposé dicte la forme de la distribution d'électrons éjectés dans SFA, présente cette même symétrie C_3v. Les électrons sont émis de part et d'autre des maxima du champ, trois fois au cours d'un même cycle. On peut extrapoler au cas présent la notion de familles d'électrons directs et indirects inhérente au cas de la polarisation linéaire (voir figs 3.1 et 3.3), selon que le temps d'émission précède ou suive le maximum du champ, bien qu'on ne puisse trouver pour tout $\mathbf{p}$ deux temps d'émission différents. Dans la pratique, et de façon générale, les électrons « indirects » ne sont pas strictement renvoyés vers l'origine mais maintenus à proximité de la cible avant d'être définitivement éjectés lors du tiers de cycle suivant. On comprend alors que les derniers électrons « indirects » émis lors d'un tiers de cycle puissent venir recouvrir les électrons « directs » émis lors du tiers de cycle suivant. Pour observer cela on présente dans la figure 7.2 les résultats de simulation SFA associées à une cible

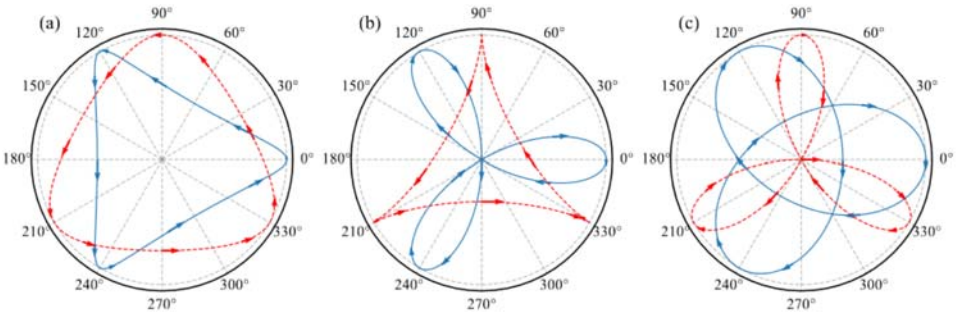


Figure 7.1 – *Forme du champ* **E** *(ligne pleine bleue) et de* $-\mathbf{A}$*, le potentiel-vecteur associé (ligne hachurée rouge) pour un champ bicirculaire bichromatique dont les composantes tournent en sens opposé et de rapport entre les composants* $r = 0.1$ *(a),* $r = 1.0$ *(b) et* $r = 3.0$ *(c).*

de potentiel d'ionisation $I_P = 0.33$ u.a. soumis à un champ bicirculaire bichromatique contre-tournant d'intensité fondamentale $I_\omega = 3 \times 10^{13}$ W.cm^{-2} et de rapport $r = 0, .1$. Dans le graphe 7.2(a), on présente la distribution angulaire de photoélectrons dans le plan de polarisation restreinte à la contribution des électrons « directs » émis avant chaque maximum local de champ. Comme attendu étant donné la symétrie du champ, cette distribution est invariante sous rotation de $\frac{2\pi}{3}$ radians dans le plan (p_x, p_y). Dans le graphe 7.2(b), on présente la distribution relative aux électrons indirects. Il est clair que cette distribution vient compléter la précédente pour former, comme illustré dans le graphe 7.2(c), une distribution de photoélectrons à symétrie C_3v, dans laquelle on remarque que les maxima de densités pointent bien dans les directions de $-\mathbf{A}(t_0)$ où t_0 correspond aux temps où le champ est maximum (et le potentiel-vecteur minimum). Tournant dans le sens anti-horaire on voit alors, pour chaque ATI, comment les derniers électrons indirects émis au cours d'un tiers de cycle viennent recouvrir les premiers électrons directs émis lors du tiers de cycle suivant (par exemple en $(p_x, p_y) \sim (0, 0.2)$ u.a. pour le premier pic ATI). On notera que la distribution du graphe 7.2(c) a été bâtie comme la somme incohérente des composantes directes et indirectes, ces dernières incluant toutefois les interférences inter-cycles responsables de l'apparition des pics ATI. En effectuant la somme cohérente des composantes directes et indirectes, comme il se doit lors la superposition de paquets d'onde, on obtient la distribution de photoélectrons du graphe 7.2(d).

Concentrons encore notre attention sur l'ATI 1, on remarque alors que le recouvrement des composantes aux alentours de $(p_x, p_y) \sim (0, 0.2)$ u.a. [modulo $\frac{2\pi}{3}$ radians] est si constructif que la distribution d'électrons pointe dans la direction où $-\mathbf{A}(t)$ est maximum – correspondant à un champ $\mathbf{E}(t)$ minimum. Il est bien évident qu'on peut interpréter cette orientation comme le résultat de l'émission principale d'électrons lorsque $\mathbf{E}(t)$ est minimum. L'ionisation est localement (très) faible mais son signal est sublimé par le processus

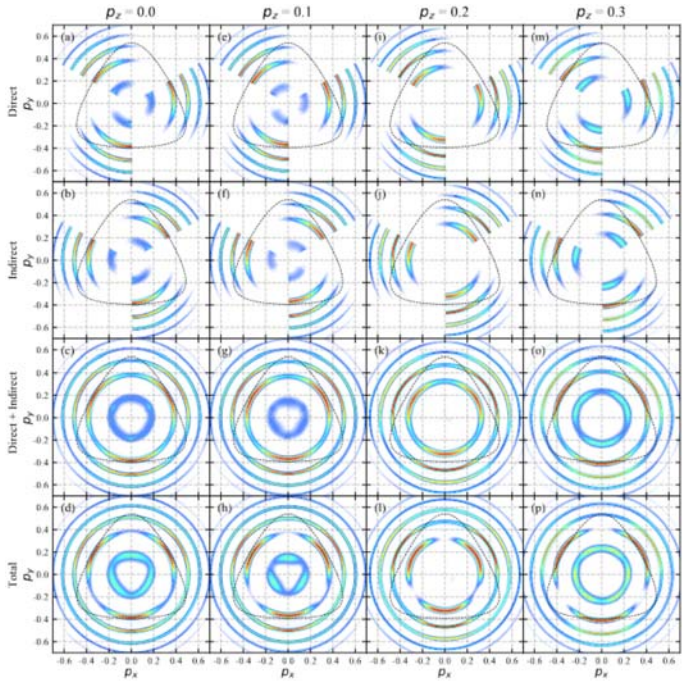


Figure 7.2 – *Ionisant SFA d'un système d'$I_P = 0.33$ u.a. par un champ bicirculaire bichromatique contra-tournant dont l'intensité de la composante principale vaut $I_\omega = 3 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ et le rapport entre les deux composantes $r = 0.1$. Les quatre colonnes présentent des coupes de la PAD à différents p_z, respectivement $p_z = 0.0$ u.a., $p_z = 0.1$ u.a., $p_z = 0.2$ u.a. et $p_z = 0.3$ u.a. La première ligne montre la PAD réduite au paquet d'ondes direct, la seconde ligne au paquet d'ondes indirect, la troisième ligne à la somme incohérente de ces deux paquets d'ondes et la dernière ligne la somme cohérente donnant donc la densité totale.*

d'interférences.

L'intérêt de la configuration contra-tournante des champs est alors évidente lorsque l'on compare les graphes 7.2(c) et 7.2(d) : si l'amplitude azimutale locale de la distribution de photoélectrons dépend d'un phénomène d'interférence, on devrait alors pouvoir remonter à la phase (ou du moins à la différence de phase relative) des paquets d'ondes impliqués dans le processus d'ionisation – ce que la configuration de champ co-tournante, induisant une seule famille d'électrons pour tout $\mathbf{p}$, ne permet pas.

Le processus interférentiel dépend de l'énergie cinétique du photoélectron. Observant toujours la distinction d'électrons dans le plan de polarisation, on remarque par comparaison des graphes 7.2(c) et 7.2(d) que les interférences jouent un rôle mineur pour l'ATI 2 si bien que les sommes cohérente et incohérente des composantes directes et indirectes sont semblables et piquent bien dans la direction où $-\mathbf{A}(t)$ est minimum. Par contre, on

retrouve un comportement d'interférences constructives pour l'ATI 3 (aux environs de $(p_x, p_y) \sim (0, 0.5)$ u.a. [modulo $\frac{2\pi}{3}$ radians] avec une somme cohérente localement plus grande que la somme incohérente. Cependant, l'éjection principale d'électrons se produit encore aux environs des mimima de $-\mathbf{A}(t)$, si bien que la distribution d'électrons associée à l'ATI présente 6 maxima selon la direction azimutale φ.

Les simulations SFA conduisant à la distribution 3D $P(p_x, p_y, p_z)$ de photoélectrons, on présente dans les graphes 7.2(e-p) des coupes dans des plans (p_x, p_y) à p_z fixé des distributions directes, indirectes et de leurs sommes incohérentes et cohérentes. On notera qu'à mesure que p_z augmente, le rayon $\sqrt{p_x^2 + p_y^2}$ d'un pic ATI diminue puisque $\sqrt{p_x^2 + p_y^2} = \sqrt{p^2 - p_z^2}$. Si on omet l'amplitude absolue de ces distributions , on note alors que les composantes directes et indirectes, ainsi que leur somme incohérente, sont relativement insensibles à la valeur de p_z. Par contre, on note que la somme cohérente des composantes directes et indirectes dépend de p_z de façon différente selon le pic ATI considéré. Passant de $p_z = 0$ u.a. (Fig 7.2(d)) à $p_z = 0.1$ u.a. (Fig 7.2(h)), on voit que les interférences sont si constructives pour l'ATI 1 que ce dernier pointe toujours dans la « mauvaise » direction (celle où $-\mathbf{A}(t)$ est maximum) jusqu'à ce qu'il s'éteigne à $p_z = 0.2$ u.a. (Fig 7.2(l)). L'ATI 2 présente la configuration attendue jusqu'à $p_z = 0.2$ u.a. (due à des interférences localement destructives lorsque les paquets directs et indirects se recouvrent) mais les interférences modifient sa forme à $p_z = 0.3$ u.a. (Fig 7.2(p)) où il présente alors six maxima locaux selon φ. Pour des valeurs de p_z plus élevées (non montrées), l'ATI 2 ne présente plus que trois maxima pointant dans la direction où $-\mathbf{A}(t)$ est maximum à cause d'interférences spécialement constructives lors du recouvrement des paquets directs et indirects. Trois des six maxima locaux apparaissent dans l'ATI 3 à $p_z = 0$ u.a. (Fig 7.2(d)) s'éteignant à mesure que p_z augmente (Fig 7.2(h, l, p)), signant alors ce passage d'interférences localement constructives à des interférences localement destructives. On notera enfin que les distributions azimutales d'électrons (dictées par les processus interférentiels) dépendent de l'intensité du champ contra-tournant ainsi que du potentiel d'ionisation de la cible considérée – ce qui s'entend étant donné que ces deux paramètres déterminent la phase $S(\mathbf{p})$ complexe des paquets d'ondes ionisés (voir éq 3.9). Si les phases des paquets d'ondes ionisés dépendent ainsi de p_z, l'ionisation d'un échantillon chiral par un champ contra-tournant et l'observation résultante de la distribution de photoélectrons devraient être à même de donner une image de l'influence du potentiel chiral sur la phase des paquets d'onde, au travers d'une asymétrie longitudinale (en p_z) du processus interférentiel.

À notre connaissance, l'observation de ce processus interférentiel, et sa dépendance en p_z, n'ont jamais été décrites jusqu'à ce jour, même dans un système achiral.

I Résultats expérimentaux

I. 1 Mise en évidence du processus interférentiel dans un système achiral

Afin de confirmer le rôle des interférences sur la forme de la distribution azimutale de moments des électrons ionisés, l'expérience fut conduite dans un premier temps au CELIA sur l'argon. Les expérimentateurs ont utilisé un champ contra-tournant défini par $I_\omega = 0.7 \times 10^{14}$ W.cm^{-2} et $r \approx 1$. On note que le rapport est différent de celui utilisé dans les simulations SFA précédentes. Mais on observe dans la figure 7.1 que la forme du champ, ainsi que celle de la distribution d'électrons éjectés attendue, ne sont pas drastiquement différentes entre $r = 0.1$ et $r = 1.0$. Le champ présente toujours trois maxima par cycle optique fondamental, et repasse certes dans le cas $r = 1.0$ par l'origine, ce qui a pour effet de sublimer la production d'électrons énergétiques issus de processus de recollision électron-ion assistée par laser [Mancuso 16]. Ici, nous ne portons pas attention à ces électrons et nous focalisons uniquement sur les électrons formant les premiers pics ATI.
La distribution expérimentale 3D de photoélectrons $P(p_x, p_y, p_z)$ a, comme dans le cas co-tourant, été reconstruite par tomographie à partir de projections 2D récoltées dans un spectromètre VMI. On s'intéresse alors à cette distribution réduite à sa composante d'ATI 1 pour laquelle $p = 0.31$ u.a. La variation de la distribution est alors reportée dans la figure 7.3 en fonction des coordonnées sphériques θ et φ, p étant fixé. De plus, la distribution est normalisée pour chaque θ à sa valeur moyenne en φ, de façon à mettre en exergue les angles φ où cette distribution maximise. L'image expérimentale corrobore alors l'analyse SFA : dans le plan de polarisation ($\theta = 0$), on observe 3 maxima distants de 120°, conformément à la symétrie C_3v attendue. En fait, les maxima sont localisés en $\varphi_0 \sim 35°$ [modulo 120°]. Cette configuration subsiste jusqu'à $\theta \sim 15°$ où on observe, alors que θ grandit, un saut en φ_0 menant à $\varphi_0 \sim -10°$. Il est certain que ce saut, de $\Delta\varphi_0 \sim 45°$, ne correspond pas au saut de 60° prédit par SFA lorsque les interférences passent localement de constructive à destructives (si bien que la distribution azimutale pointe dans les « mauvaise » et « bonne » directions, respectivement). Ceci est dû au fait que même sans processus interférentiels, l'angle azimutal où maximise la distribution est sujet à la dérive attoclock induite par la diffusion de l'électron dans le potentiel après l'ionisation tunnel. Cette dérive n'est certainement pas la même pour les électrons directs et indirects sachant qu'ils s'échappent de façon différente du cœur moléculaire. Leur diffusion est donc différenciée, ce qui revient à distordre différemment les profils des composantes directes et indirectes des graphes 7.2(a) et 7.2(b) par exemple. De plus on a vu dans le cas du champ co-tournant que la dérive angulaire attoclock et sa variation avec θ étaient importantes pour l'ATI 1 (voir figure 7.4). Tout cela contribue à ce que les interférences

des composantes directes et indirectes conduisent à un saut azimutal $\delta\varphi_0$ différent de 60°. Il n'en reste pas moins que la distribution d'électrons a effectivement tourné dans le plan azimutal entre $\theta < 15°$ et $\theta > 15°$. Ce changement de direction est imputable aux interférences entre paquets d'ondes directs et indirects. Pour $\theta > 20°$, il semble que la direction d'éjection préférentielle en φ change encore mais de façon plus douce à mesure que θ augmente. Là encore, il s'agit du mouvement d'entraînement de l'électron dû à la diffusion, qui dépend de θ et opère différemment sur les trajectoires électroniques directes et indirectes qui interfèrent. On notera enfin qu'aux alentours de $\theta = 15°$, zone frontière entre les deux orientations angulaires de distributions de photoélectrons, la densité électronique présente 6 maxima distincts en φ, conformément aux simulations SFA du graphe 7.2(p).

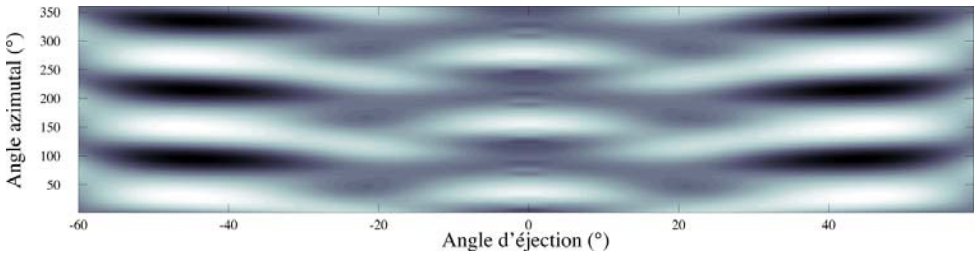


Figure 7.3 – *Distribution de photoélectrons dans le premier pic ATI ($p = 0.31$ u.a.) en fonction des angles θ et φ obtenue par ionisation de l'argon par un champ bicirculaire bichromatique contra-tournant dont l'intensité de la composante principale vaut $I_\omega = 0.7 \times 10^{14}$ $W.cm^{-2}$ et de rapport $r \approx 1$.*

I. 2 Processus interférentiels dans l'ionisation de systèmes chiraux

L'idée est maintenant d'utiliser le processus interférentiel décrit précédemment afin d'obtenir des informations sur la phase des paquets d'ondes électroniques émis lors de l'ionisation en champ fort. Les expérimentateurs ont alors soumis des échantillons de (+)-fenchone et (+)-camphre à un champ contra-tournant d'intensité fondamentale $I_\omega \sim 5 \times 10^{13}$ W.cm^{-2} et de rapport $r \sim 0.1$. Comme précédemment, la distribution 3D de photoélectrons a été reconstruite par tomographie à partir de distributions projetées 2D collectées dans un VMI. Dans ces conditions d'irradiation, cinq pics ATI apparaissent clairement dans la distribution. Pour chacun de ces pics ATI, centré en p_n, on observe alors la distribution angulaire de photoélectrons $P(p_n, \theta, \varphi)$ en fonction de l'angle azimutal φ et de l'angle d'éjection θ qui mesure la distance au plan de polarisation.
Les distributions relatives à (+)-camphre sont reportées dans la première ligne de la figure 7.4(a). On notera que la phase absolue du champ contra-tournant n'est pas déterminée

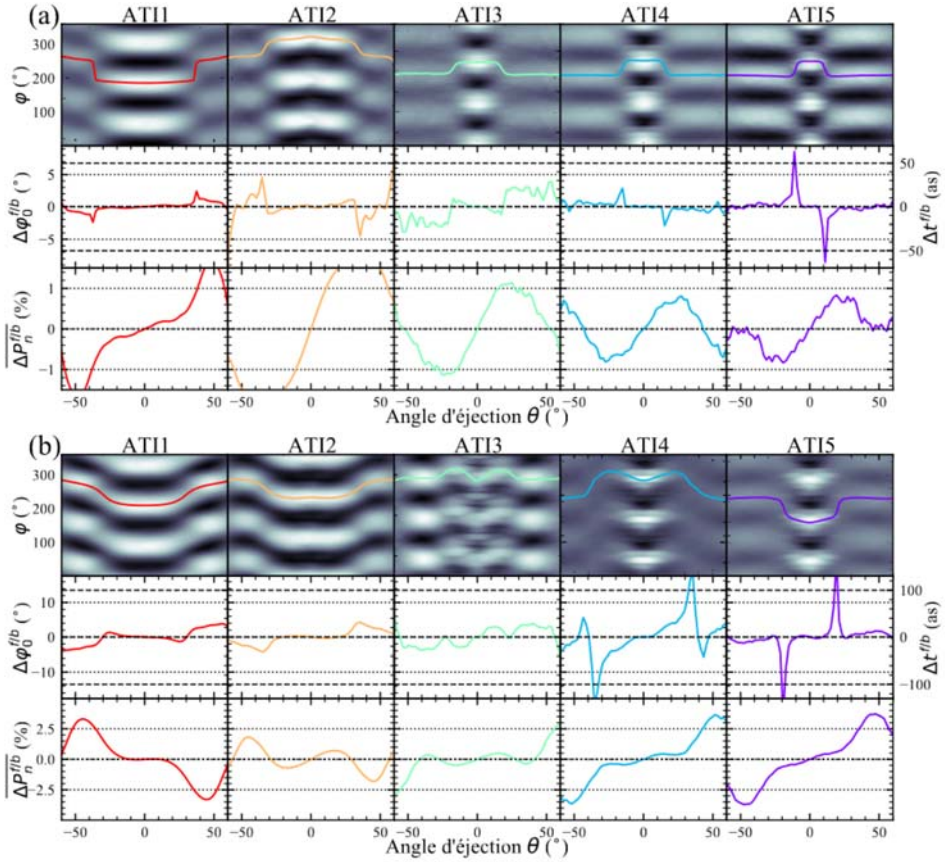


Figure 7.4 – *Mesure atto-chirale dans le camphre (a) et la fenchone (b) ionisées par un champ bicirculaire bichromatique contra-tournant d'intensité* $I_\omega \approx 5 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ *et de rapport* $r \sim 0.1$. *Les résultats sont présentés par colonne pour les cinq premiers pics ATI. Première ligne : Distribution de photoélectrons à énergie constante en fonction de l'angle d'éjection* θ *et de l'angle azimutal* φ. *La densité est normalisée à chaque* θ *par sa moyenne sur* φ *de manière à faire ressortir les angles azimutaux d'émission maximum* φ_{0_n}, *ces derniers sont représentés pour chaque pic ATI en couleur. Deuxième ligne : Asymétrie avant/arrière de l'angle azimutal d'émission maximum* $\Delta\varphi_0^{f/b}$ *(gauche), convertie en temps pour donner* $\Delta t^{f/b}$, *assimilé à un retard attoclock. Troisième ligne : Asymétrie du nombre d'électrons dans chaque ATI en fonction de l'angle d'éjection* θ.

expérimentalement. La référence $\varphi = 0$ est alors relative – sachant qu'elle devrait être a priori calquée sur la forme du champ illustré dans la figure 7.1–. Ici encore, la distribution en (θ, φ) est normalisée à sa valeur moyenne de façon à mettre en évidence les angles φ où maximise la densité. La première observation évidente est qu'il apparaît bien, comme dans le cas de l'argon, un décalage soudain des distributions en φ lorsque θ atteint une certaine valeur. Il semble que ce décalage opère à des valeurs d'autant plus faibles que

l'ordre ATI augmente. De façon à mieux la quantifier, on repère alors la valeur $\varphi_{0_n}(\theta)$ qui maximisent la densité d'électrons relative à l'ATI d'ordre n dans la direction d'éjection θ par analyse de Fourier : si à θ fixé, la distribution est assimilable à $\frac{1}{2}\left[\cos(3(\varphi - \varphi_{0_n}) + 1\right]$, alors sa transformée de Fourier est $\frac{\pi}{2}\left[e^{-3i\varphi_{0_n}}\delta(\nu - 3) + e^{3i\varphi_{0_n}}\delta(\nu + 3) + 2\delta(\nu)\right]$ si bien que φ_{0_n} est obtenue par analyse spectrale de la transformée de troisième harmonique ($\nu = 3$). $\varphi_{0_n}(\theta)$ est alors reportée sur les distributions angulaires de photoélectrons – sa valeur s'entend modulo 120° étant donnée la symétrie C_3v de l'interaction. Le saut $\delta\varphi_{0_n}(\theta)$ apparaît alors clairement pour identifier, comme montré précédemment, la transition en θ où les composantes directes et indirectes de photoélectrons interférent localement de façon constructive ou destructive. On remarque que les distributions relatives à l'ATI 1 et l'ATI 2 ne présentent que trois maxima en φ quelque soit l'angle d'éjection θ. En revanche, les ATIs d'ordre plus élevé présentent plusieurs maxima accolés à proximité du plan de polarisation ($\theta \sim 0$). Ils sont la manifestation de forts processus interférentiels, à l'image des simulations SFA conduisant à l'apparition de six maxima locaux. Dans ce cas, $\varphi_{0_n}(\theta)$ ne pointe que la localisation moyenne des maxima et ne se réfère pas à la position exacte du maximum principal (modulo $\frac{2\pi}{3}$ radians). À grande valeur de θ (loin du plan de polarisation), on serait tenté de dire que les distributions présentant 3 maxima par cycle se calquent sur les maxima de $-\mathbf{A}(t)$, outre la dérive angulaire attoclock. Cependant, on ne peut l'affirmer sachant que la phase absolue du champ (i.e. la référence $\varphi = 0$) est indéterminée. Afin d'observer l'influence de la chiralité moléculaire sur la forme de la distribution de photoélectrons, on procède comme dans le cas du champ co-tournant et estimons le déphasage différentiel avant/arrière, $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}(\theta) = \varphi_{0_n}(\theta) - \varphi_{0_n}(-\theta)$. Ce déphasage angulaire est converti en délai temporel $\Delta t_n^{f/b}(\theta)$ utilisant une nouvelle fois la relation linéaire $\Delta t_n^{f/b}(\theta) = \frac{T}{2\pi}\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}(\theta)$. On notera que cette conversion d'angle et temps reste valable même dans le cadre de processus interférentiel sachant que ces dernières impliquent des paquets d'ondes se recouvrant et donc émis à des instants d'ionisation similaires – si les paquets étaient émis à des temps (très) différents mais se recouvrant spatialement, leur interférence brouilleraient la notion de temps initiaux si bien que $\Delta t_n^{f/b}(\theta)$ n'aurait plus de sens. Les asymétries angulaires $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}(\theta)$ et temporelle $\Delta t_n^{f/b}(\theta)$ sont reportées dans la seconde ligne de la figure 7.4(a) pour les cinq premiers pics ATI. On remarque que ces asymétries sont très importantes au niveau des changements de conformation des distributions angulaires d'électrons. La chiralité vient donc se superposer de façon très efficace au processus interférentiel. On interprète cela comme résultant d'une différence de phase chirale venant s'ajouter à la différence de phase achirale dictée par le champ fort. Mais on ne peut, comme dans le cas du champ co-tournant, sur la base de ces seules observations expérimentales savoir si cette différence de phase chirale est encodée lors de l'ionisation tunnel ou lors de la diffusion électronique postérieure dans le potentiel chiral. Dans la troisième ligne de la figure 7.4(a) est reportée l'asymétrie avant/arrière du

nombre de photoélectrons, résolue par ATI et en fonction de θ. Ici encore, on remarque que cette FBA tend à être maximale au niveau des changements de configuration induits par les interférences électroniques. *À contrario* du champ co-tournant où la FBA signait directement une différence d'amplitude du seul paquet d'ondes émis, ici, la différence de phase chirale apparaissant dans le déphasage $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}(\theta)$, peut aussi être à même d'induire une FBA significative sachant que la distribution d'électrons implique des interférences. En ce sens, le fait que la FBA et le déphasage angulaire piquent aux même valeurs de θ indique l'importance de la différence de phase chirale.

Dans la figure 7.4(b), on reporte les mêmes données que dans la figure 7.4(a), mais relatives à la fenchone. On observe encore généralement un saut $\delta\varphi_{0_n}$ à certaines valeurs de θ caractérisant le changement de nature des interférences. Comme dans le camphre, les distributions angulaires azimutales de ATI d'ordre élevé sont très structurées à θ faible. Les déphasages différentiels $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}(\theta)$ et $\Delta t_n^{f/b}(\theta)$ maximisent encore aux niveaux des changements de nature interférentielle, mais restent nettement plus conséquents à grand θ que dans le camphre. Ces dernières valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées dans le cas du champ co-tournant en figure 6.4(b). L'asymétrie en amplitude, FBA(θ), est particulièrement importante loin du plan de polarisation. On note un effet de saturation de cette asymétrie qui se traduit par une FBA atteignant $\sim 3\%$ à $\theta \sim 50°$ pour tous les ATIs d'ordre $n \geq 3$. Ici encore, on observe donc un comportement opposé à celui qui est propre aux régimes XUV et multiphotonique, où la FBA diminue à mesure que l'énergie du photoélectron augmente. La comparaison des résultats du camphre et de la fenchone montre clairement l'effet isomérique. De plus, il a été vérifié expérimentalement qu'autant $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}(\theta)$ et $\Delta t_n^{f/b}(\theta)$ que la FBA(θ) sont de véritables observables chiroptiques puisqu'elles changent de signe dès lors que l'on considère l'autre énantiomère du camphre (ou de la fenchone).

Les résultats expérimentaux montrent donc qu'il existe une différence de phase chirale qui, en venant s'ajouter à la différence de phase achirale dictée par le champ, provoque un déplacement différentiel avant/arrière des franges d'interférence apparaissant dans les distributions angulaires azimutales de photoélectrons. Tout comme dans un montage d'Young, l'ajout d'une différence de marche constante (induise *e.g.* par la traversée d'une lame placée sur l'une des fentes) induit un décalage des franges, tout en conservant l'interfrange. Reste à savoir à quelle étape du processus d'ionisation global, incluant la diffusion postérieure au tunnel, cette différence de phase est encodée.

I. 3 Résultats théoriques

De façon similaire au cas du champ co-tournant, on a donc effectué des calculs ESDT relatifs à l'ionisation de la molécule chirale modèle par un champ contra-tournant d'in-

tensité $I_\omega = 3 \times 10^{13}$ W.cm^{-2} et de rapport $r = 0.1$. La limitation du moment cinétique à $l_{max} = 14$ empêche de considérer l'intensité expérimentale $I_\omega = 5 \times 10^{13}$ W.cm^{-2} pour des problèmes de convergence liés à l'augmentation non-linéaire de moment cinétique pendant l'ionisation. Cependant, comme on le montre dans l'annexe VI, cette augmentation est plus limitée dans le cas d'un champ contra-tournant que dans le cas d'un champ co-tournant où la limite d'intensité était fixée à $I_\omega = 2 \times 10^{13}$ W.cm^{-2}. Ici encore, on considère une impulsion contra-tournante composée de quatre cycles fondamentaux afin de limiter l'expansion du nuage ionisé associé aux premiers pics ATI. Ces distributions d'électrons ne sont pas affectées par le processus de rebond sur la paroi de la boîte de rayon $r_{max} = 200$ u.a. Concernant les orientations moléculaires introduites pour calculer les distributions moyennes de photoélectrons (définies en (5.85)), nous avons utilisé dans un premier temps $\Delta\alpha = \Delta\gamma = \frac{\pi}{3}$ et $\Delta\beta = \frac{\pi}{4}$ radians. Travaillant en convention d'Euler (z, x, z) le choix de $\Delta\alpha = \Delta\gamma = \frac{\pi}{3}$ radians était conforme à la géométrie C_3v de l'interaction. Cependant on montre dans l'annexe VI qu'il est nécessaire de considérer un nombre supérieur d'orientations pour assurer la convergence des résultats.

La figure 7.5(a) montre la distribution d'électrons dans le plan de polarisation, soit $P(p, \theta, \varphi)$. On distingue nettement cinq pics ATI, mais nous restreindrons notre analyse aux trois premiers pour lesquels nous sommes sûrs que la convergence est assurée. On observe que ces pics ont tendance à pointer dans la direction où $-\mathbf{A}(t)$ est maximum – ce qui arrive trois fois par cycle en géométrie C_3v. On sait grâce aux simulations SFA qu'une telle conformation est due aux interférences constructives entre paquets d'ondes directs et indirects, conduisant localement à une densité surpassant celle émise dans les directions où $\mathbf{A}(t)$ est minimum. Le fait que la densité ne pointe pas exactement dans les directions où $-\mathbf{A}(t)$ est minimum est imputable à la dérive attoclock de diffusion. Dans la première ligne de la figure 7.5(b), on présente les distributions angulaires de photoélectrons, $P(p_n, \theta, \varphi)$, en fonction de θ et φ sachant que p_n est fixé pour tout ATI d'ordre n. Apparaissent alors clairement les sauts en φ produisant les changements de nature interférentielle à certains angles θ. L'ATI 3 est plus structuré que les deux premiers à θ faible, proche du plan de polarisation. On montre dans la figure 7.5(c) qu'à $\theta = 50°$, *i.e.* après les sauts de conformation azimutale, la distribution de photoélectrons pointe plutôt vers les minima de $-\mathbf{A}(t)$, ce qui résulte d'un processus d'interférences destructives entre les queues des composantes directes et indirectes de photoélectrons. Ici, la phase absolue du champ est bien entendu connue, fixant la référence $\varphi = 0$. Par analyse de Fourier, on calcule les angles $\varphi_{0_n}(\theta)$ où maximise la densité électronique à θ fixé – $\varphi_{0_n}(\theta)$ est reporté dans la figure, modulo 120°. Le saut $\delta\varphi_{0_n}$ de conformation azimutale apparaît aux alentours de $\theta = 30°$, 40° et 30° pour ATI 1, 2 et 3 respectivement. On n'observe pas le fait que $\delta\varphi_{0_n}$ apparaît d'autant plus près du plan de polarisation que n augmente. Toutefois, cela apparaissait clairement dans les distributions expérimentales des figures 7.4(a) et (b)

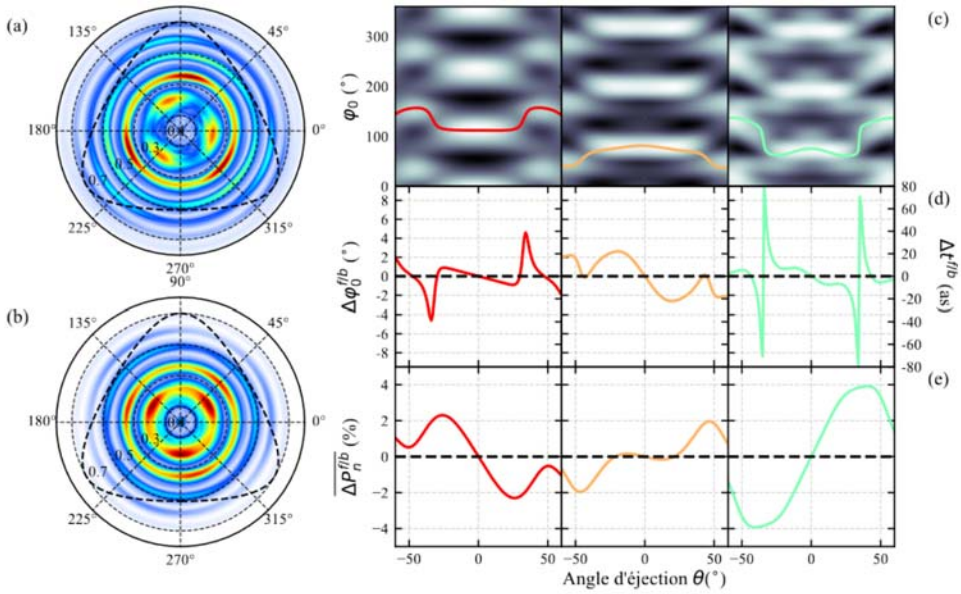


Figure 7.5 – *Résultats du calcul ESDT pour la molécule fictive ionisée par un champ bicirculaire bichromatique contra-tournant d'intensité* $I_\omega = 3 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ *et de rapport* $r = 0.1$. *(a) Distribution angulaire de photoélectrons dans le plan de polarisation* ($\theta = 0$), *le radian est le moment du photoélectron en u.a. (b) Distribution angulaire de photoélectrons dans le cône d'éjection* ($\theta = 50°$), *le radian est le moment du photoélectron en u.a. (c) Densité de photoélectrons à p fixé pour les trois premiers ATI, l'angle azimutal d'émission maximum de densité en fonction de l'angle d'éjection* θ *est montré en couleur. (d) Asymétrie avant/arrière de l'angle azimutal d'émission maximum* ($\Delta\varphi_0^{f/b}$, *à gauche) convertie en retard attoclock* ($\Delta t^{f/b}$), *à droite. (e) Asymétrie du nombre de photoélectrons dans chaque ATI en fonction de l'angle d'éjection* θ.

que pour $n \geq 3$. Ayant obtenu $\varphi_{0_n}(\theta)$ on en déduit les déphasage différentiels angulaires $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}(\theta)$ et temporels $\Delta t_n^{f/b}(\theta)$, comme dans l'expérience. Ces derniers sont reportés dans la seconde ligne de la figure 7.5(b). Comme dans l'expérience, on observe de fortes variations des déphasages différentiels aux niveaux des changements de conformation induits par un changement de la nature interférentielles entre électrons directs et indirects. Les déphasages sont aussi importants dans chacune des plages interférentielles. On a déjà commenté le fait que l'existence de ces déphasages différentiels montre l'existence d'une différence de phase chirale entre paquets d'ondes directs et indirects. Cette différence de phase est aussi impliquée dans l'asymétrie en amplitude – la FBA – reportée dans la troisième ligne de la figure 7.5(b). On note que la FBA relative au premier pic ATI est opposée par rapport à celles associées à ATI 2 et ATI 3. Cela était déjà apparu dans le cas du champ co-tournant, et interprété comme résultant de la diffusion d'électrons émis par effet tunnel proche du cœur moléculaire. On note aussi que la FBA ne s'amoindrit pas

à mesure que l'ordre ATI augmente, ce qui, couplé aux résultats co-tournants, confirme que la saturation (ou même augmentation) de l'asymétrie avec l'énergie cinétique est une caractéristique de l'ionisation de systèmes chiraux en champ fort.

De façon à identifier l'étape d'ionisation où est encodée la différence de phase chirale, on a répété les simulations ESDT dans le cas de la molécule modèle écrantée par le potentiel de Yukawa. On rappelle que cet écrantage a pour effet (i) de réduire, voir annuler, la dérive angulaire attoclock achirale induite par la diffusion de l'électron après l'effet tunnel, et (ii) d'annuler dans les mêmes proportions tout effet chiral lors de cette diffusion. La distribution d'électrons dans le plan de polarisation ($\theta = 0$) est incluse dans la figure 7.6(a). On remarque que l'ATI 1 semble pointer dans la « bonne » direction (vers les minima de $-\mathbf{A}(t)$) même si un effet résiduel global de dérive attoclock est encore visible. Le processus d'interférences constructives est nul pour l'ATI 2 dont la densité pointe vers les minima de $-\mathbf{A}(t)$. Toutefois, par comparaison avec la figure 7.5(a), on remarque bien que la dérive attoclock est maintenant négligeable. L'ATI 3 présente six maxima locaux en φ au cours d'un cycle, encore dus aux interférences, mais les minima de densité sont bien localisés dans les directions de $-\mathbf{A}(t)$ où les interférences sont destructives. Les distributions angulaires d'électrons relatives aux trois pics ATI sont reportées dans la première ligne de la figure 7.6(b). Les sauts de conformation azimutale sont très nets et repérées plus facilement encore par la variation de $\varphi_{0_n}(\theta)$ en fonction de θ. Au-delà des sauts, à $\theta = 50°$, on montre dans la figure 7.6(b) que la distribution d'électrons pointe dans la « bonne » direction quelque soit l'ATI considéré, ce qui conduit à des interférences destructives lors des recouvrements des paquets d'ondes directs et indirects – dans les directions où $-\mathbf{A}(t)$ est maximum. De plus, cette image confirme l'efficacité globale de l'écrantage de Yukawa, sachant qu'aucune dérive angulaire n'est perceptible. Les déphasages différentiels $\Delta\varphi_{0_n}^{f/b}(\theta)$ et $\Delta t_n^{f/b}(\theta)$ se trouvent dans la seconde ligne de la figure 7.6(b). Ils sont sujets à de fortes variations aux niveaux des changements de conformation azimutale, et restent tout à fait significatifs dans les zones interférentielles différentes (à petit et grand θ, respectivement). Ces déphasages étant reliés à la différence de phase des paquets d'onde, ces résultats prouvent alors qu'**une phase chirale, différente selon que l'électron soit direct ou indirect, est directement imprimée dans les paquets d'ondes lors de la traversée tunnel de la barrière de potentiel abaissée par le champ**. Cette différence de phase chirale influe sur l'asymétrie en amplitude (la FBA) reportée dans la dernière ligne de la figure 7.6(b). Globalement, la FBA est réduite par rapport au cas non écranté de la figure 7.5(b), mais atteint toutefois des valeurs de l'ordre de 1-2% (typique des asymétries de champ fort [Beaulieu 16]). Il semble donc que dans le cas de champs contra-tournant, la diffusion de l'électron dans ce potentiel chiral magnifie l'asymétrie en amplitude – *a contrario* du cas de champs co-tournants où la FBA présentait des valeurs similaires dans le cas écranté et non écranté (voir figure 7.5(b)). Cela se comprend sachant que le champ

contra-tournant guide les électrons, particulièrement ceux éléments des paquets d'ondes indirects, vers le cœur moléculaire après éjection de la barrière, si bien que ces derniers sont plus sujets à la diffusion dans ce potentiel chiral. Il est donc normal que la diffusion ait plus d'effet sur les observables chiroptiques. On notera encore que la FBA augmente avec l'ordre ATI.

Si les champs bichromatiques bicirculaires co-tournants nous ont permis de montrer l'influence du potentiel sur l'amplitude des paquets d'ondes éjectés de la barrière, les champs contra-tournants nous ont permis de montrer l'influence du potentiel sur la phase de ces paquets d'onde. Cependant, il est difficile d'identifier précisément avec ces derniers champs les interférences dans le sens où elles se manifestent – ou pas – de façon différente selon l'énergie cinétique du photoélectron. Aussi, nous allons maintenant considérer une forme de champ alternative, composée de deux impulsions bichromatiques polarisées perpendiculairement. Variant la phase relatives entre ces deux impulsions, nous seront à-même de mieux contrôler les trajectoires électroniques afin de réaliser des études interférométriques sur des zones plus importantes de l'espace des moments.

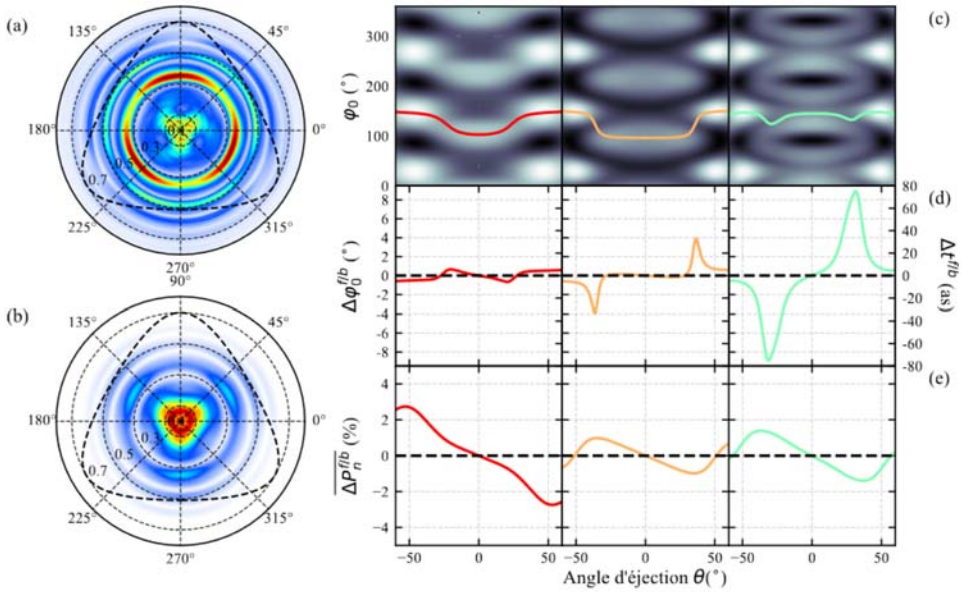


Figure 7.6 – *Résultats du calcul ESDT pour la molécule fictive écranté par le potentiel de Yukawa ionisée par un champ bicirculaire bichromatique contra-tournant d'intensité* $I_\omega = 3.10^{13} W cm^{-2}$ *et ratio* $r = 0,1$. *(a) Distribution angulaire de photoélectrons dans le plan de polarisation* ($\theta = 0$), *le radian est le moment du photoélectron en u.a. (b) Distribution angulaire de photoélectrons dans le cône d'éjection* $\theta = 50°$), *le radian est le moment du photoélectron en u.a. (c) Densité de photoélectrons à p fixé pour les trois premiers ATI, l'angle azimutal d'émission maximum de densité en fonction de l'angle d'éjection* (θ) *est montré en couleur. (d) Asymétrie avant/arrière de l'angle azimutal d'émission maximum* ($\Delta\varphi_0^{f/b}$, *à gauche) converti en retard attoclock* ($\Delta t^{f/b}$), *à droite. (e) Asymétrie du nombre de photoélectrons dans chaque ATI en fonction de l'angle d'éjection* (θ).

Chapitre 8

Ionisation induite par un champ bilinéaire bichromatique orthogonal

Nous utilisons dans cette partie un champ bilinéaire, bicolore dont les 2 composantes sont orthogonales, défini selon :

$$\mathbf{E}(t) = E_0\sqrt{r}\cos(2\omega t + \varphi_{\omega/2\omega})\hat{\boldsymbol{x}} + E_0\cos(\omega t)\hat{\boldsymbol{y}} \tag{8.1}$$

On parle de champ OTC (pour *Orthogonally polarized Two Color field*). L'évolution de la forme d'un tel champ en fonction de la phase relative $\varphi_{\omega/2\omega}$ est montrée en figure 8.1 pour $r = 0.1$. Le champ électrique forme un « C » pour $\varphi_{\omega/2\omega} = 0$ et se déforme continûment jusqu'à former un « 8 » pour $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$. Le rapport r étant faible, la dynamique électronique va principalement être dictée par la composante linéaire de fréquence ω. Toutefois l'ajout d'une composante orthogonale au champ linéaire permet usuellement de modifier les trajectoires des électrons ionisés. Cette procédure est bien connue et a déjà été utilisée notamment, pour optimiser la génération d'harmoniques d'ordre élevé [Kim 05]. Ici, nous focaliserons notre attention non seulement sur la perturbation apportée par la composante de seconde harmonique sur les trajectoires électroniques libérées lors de l'ionisation tunnel, mais aussi sur l'influence de cette composante sur la dynamique de traversée de la barrière. De plus, en observant la distribution de moments asymptotiques électroniques, dictée par $-\mathbf{A}(t)$ en première approximation, on remarque dans la figure 8.1 que les électrons indirects – ionisés après un maximum du champ – vont venir significativement recouvrir les électrons directs émis lors du quart de cycle suivant. Le recouvrement est maximal pour $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$ et pourra être manipulé en variant la phase relative. Les champs OTC sont particulièrement adaptés à l'étude de processus interférentiels desquels nous viserons à extraire la phase des paquets d'ondes ionisés. On rappelle que l'interférométrie de photoélectrons en champ fort a été utilisée à plusieurs reprises [Figueira de Morisson Faria 20] permettant l'apparition de certains processus fondamen-

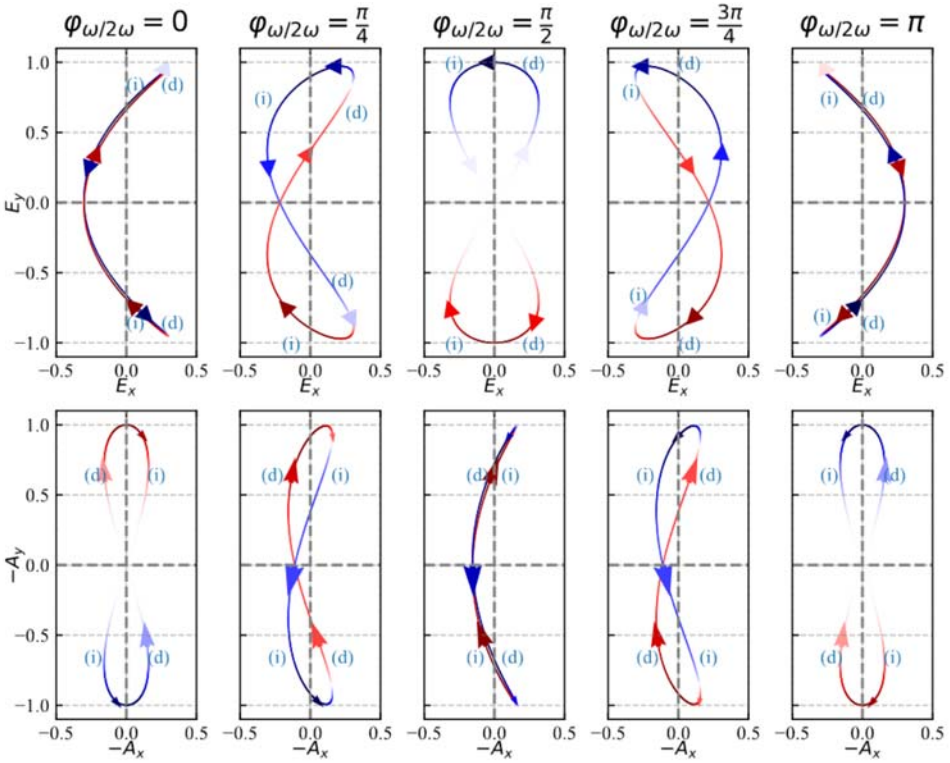


Figure 8.1 – *Première ligne : Forme d'un champ bilinéaire, bicolore dont les deux composantes sont orthogonales et ont pour rapport d'intensité $r = 0.1$. Deuxième ligne : $-\mathbf{A}(t)$, l'opposé du potentiel vecteur associé. La chiralité instantanée est encodée en couleur. On voit comment la phase $\varphi_{\omega/2\omega}$ influe fortement sur la forme du champ et sur la chiralité instantanée.*

taux comme l'holographie [Huismans 11, Porat 18] ou la diffraction induite par champ laser [Meckel 08, Amini 19].

Dans notre cas, l'ajout de la composante de seconde harmonique permet également au champ d'être chiral. La chiralité s'exprime par le sens de rotation du champ électrique. or, on remarque que quelle que soit la phase $\varphi_{\omega/2\omega}$, le sens de rotation s'inverse entre 2 demi-cycles optiques fondamentaux consécutifs, si bien que la chiralité globale du champ, intégrée sur un cycle optique, est nulle. On peut alors se demander si ce champ est bien adapté pour servir de sonde ionisante chirale. Pour s'en convaincre, on considère la probabilité d'ionisation. Cette dernière étant proportionnelle à $e^{-2(2I_P)^{3/2}/(3E)}$, où E est la valeur instantanée du champ, l'ionisation se produit principalement au voisinage des maxima du champ. L'électron ne ressent donc la chiralité du champ OTC que sur un laps de temps court, inférieur à celui d'un cycle complet, alors qu'il s'éloigne du cœur moléculaire. Il

convient donc d'utiliser la chiralité instantanée pour quantifier cette chiralité ressentie. On la définit selon [Neufeld 18] :

$$C(t) = C_0 \left(E_x(t) \partial_t E_y(t) - E_y(t) \partial_t E_x(t) \right) \tag{8.2}$$

où C_0 est une constante de normalisation telle que $C(t) = 1$ pour un champ polarisé circulairement droite. La valeur de la chiralité instantanée est encodée en couleur dans la figure 8.1 sur le champ $\mathbf{E}(t)$. Si cette chiralité instantanée avait toujours le même signe au cours des cycles fondamentaux des champs bicirculaires bichromatiques co-rotatif et contra-rotatif, ce n'est plus le cas ici. Les électrons pourront au cours d'un même cycle être ionisés avec pour certains une chiralité instantanée positive et, pour d'autres, une chiralité instantanée négative. Il sera donc primordial de considérer ce paramètre dans nos prochaines analyses.

I Résultats expérimentaux

Pour évaluer l'influence de la forme du champ et donc de la chiralité instantanée, dictées par la phase relative $\varphi_{\omega/2\omega}$ du champ OTC sur la distribution de photoélectrons lors de l'ionisation d'un système chiral, les expérimentateurs du CELIA ont ionisé la (+)-fenchone avec un champ d'intensité $I_\omega \approx 5 \times 10^{12}$ W.cm^{-2} et de rapport $r \approx 0.1$. L'impulsion laser fondamentale a une longueur d'onde de 1030 nm et une durée de 135 fs. Les distributions de photoélectrons ont été collectées par un spectomètre COLTRIMS (pour COld Target Recoil Ion Momentum Spectrometer) qui donne une image tridimensionnelle de ces distributions. Les résultats sont montrés en figure 8.2(a) à côté de simulations ESDT réalisées dans les mêmes conditions.

On peut voir sur la figure 8.2 la distribution 3D de photoélectrons $P(\boldsymbol{p})$ et l'asymétrie avant/arrière du nombre de photoélectrons définie ici selon $\Delta P^{f/b}(\boldsymbol{p}) = 2\left[P(p,\theta,\varphi) - P(p,-\theta,\varphi)\right]/P_{max}$, où P_{max} est la valeur maximale de $P(\boldsymbol{p})$. Sur le graphe (a), on peut voir que lorsque la forme du champ électrique décrit un « 8 », ce qui correspond à $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$, on observe une forte asymétrie en p_x de la distribution laissant apparaitre la forme en « C » de l'opposé du potentiel vecteur associé (voir figure 8.1). On pense alors à la relation de champ fort $\mathbf{p} = -\mathbf{A}(t_0)$, où t_0 est l'instant d'ionisation. Comme prévu théoriquement [Demekhin 18] et observé expérimentalement [Rozen 19], l'asymétrie $\Delta P^{f/b}(\boldsymbol{p})$ est antisymétrique selon la direction de polarisation de la composante fondamentale p_y. Cela est dû au fait que la chiralité ressentie par les électrons ionisés au cours d'un demi-cycle optique finissant dans le sous espace $p_y < 0$, est opposée à la chiralité ressentie par ceux ionisés lors du demi-cycle suivant, finissant dans le sous espace $p_y > 0$ (la chiralité est encodée sur le champ dans la figure 8.2). On remarque encore que

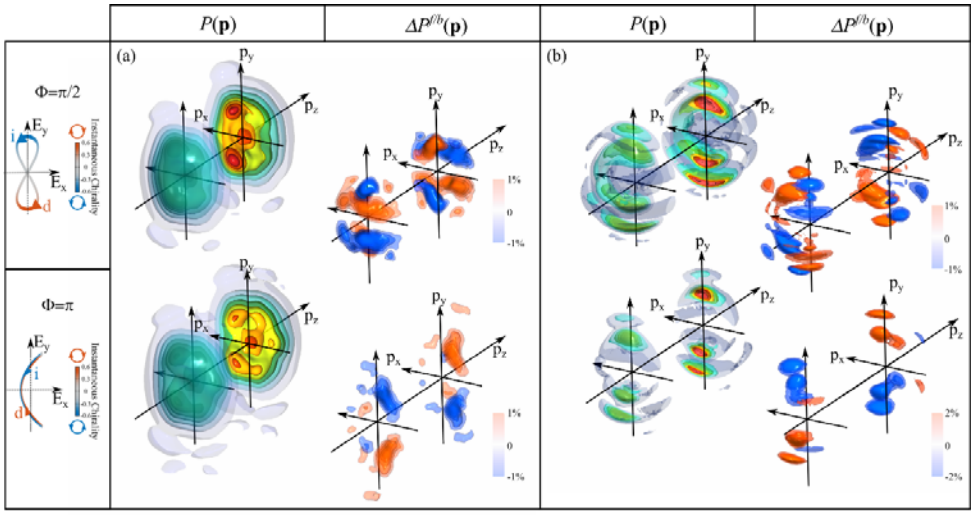


Figure 8.2 – *Mesure expérimentale (a) et résultats de simulations ESDT (b) de la photoionisation chirale par un champ OTC. (a) Mesure de la distribution angulaire de photoélectrons et asymétrie avant/arrière de la (+)-fenchone ionisée par un champ OTC d'intensité* $I_\omega \approx 5 \times 10^{12}$ *W.cm*$^{-2}$*, de rapport* $r \approx 0.1$ *et de phase relative* $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$ *et* π*. (b) Résultats des simulations TDSE obtenus avec la molécule chirale modèle dans les mêmes conditions d'ionisation.*

l'asymétrie, principalement réduite à l'ATI 1 dans les conditions d'irradiation présentes, montre des franges de signes opposés sur la sphère associée aux électrons de cet ATI. Cela indique que des processus interférentiels sont à l'œuvre et ce sur une large gamme de moments puisqu'ils apparaissent sur toute la sphère. Lorsque l'on passe à une phase $\varphi_{\omega/2\omega} = 0$, la dissymétrie en p_x de la distribution $P(\mathbf{p})$ se réduit. Ceci est cohérent avec la forme du potentiel vecteur, semblable à un « 8 » et donc plus symétrique en p_x. Quant à l'asymétrie $\Delta P^{f/b}(\boldsymbol{p})$, on remarque qu'elle est beaucoup plus localisée selon la direction p_y de polarisation fondamentale que dans le cas où $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$. On interprète encore cela comme le résultat de la forme en « 8 » de $\mathbf{A}(t)$, moins favorable au recouvrement des composantes directes et indirectes de photoélectrons que dans le cas $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$ (voir figure 8.1). Les résultats ESDT obtenus avec la méthode développée précédemment inhérente à la molécule chirale modèle, sont qualitativement semblables aux résultats expérimentaux. Ceci permet de confirmer une nouvelle fois la solidité de notre approche, et ce malgré le fait que l'on utilise une molécule fictive.

Ces premières observations expérimentales et théoriques nous permettent de tirer deux conclusions. Premièrement, l'évolution de la chiralité au cours du cycle optique joue un rôle prépondérant dans la dynamique d'ionisation puisque tant $P(\mathbf{p})$ que $\Delta P^{f/b}(\mathbf{p})$ dépendent fortement de la phase relative $\varphi_{\omega/2\omega}$. Ce schéma d'ionisation, guidé par un champ OTC, est

nommé « ESCARGOT » (pour *Enantiosensitive SubCycle Antisymmetric Response Gated by electric-field rOTation*) [Rozen 19]. Deuxièmement, cette configuration de champ est bien adaptée à l'étude de processus interférentiels, qui maximisent pour $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$ où les composantes de moments électroniques directes et indirectes sont identiques.
Cependant, le paramètre de Keldysh associé à l'interaction précédente est $\gamma = 3.4$. Nous ne sommes donc pas dans le régime champ fort. Il n'a malheureusement pas été possible d'augmenter l'intensité dans l'expérience car des artefacts de mesure apparaissent dans le COLTRIMS. La suite de l'étude va donc être uniquement basée sur des simulations. Elles vont nous permettre d'analyser la dynamique d'ionisation dans le schéma ESCARGOT et ainsi d'accéder aux propriétés structurelles des paquets d'ondes émis lors de l'ionisation tunnel.

II Analyse théorique

Dans les chapitres précédents, dédiés aux champs bicirculaires co- et contra-tournants, on a vu que l'influence du potentiel chiral à longue portée se notait principalement sur la diffusion de l'électron après la sortie de la barrière. Ici nous focaliserons plutôt notre attention sur la dynamique électronique de traversée par effet tunnel, servant de condition initiale à la dynamique de diffusion postérieure. C'est pourquoi nous utiliserons directement la molécule modèle écrantée. Pour mémoire, l'écrantage du potentiel coulombien de la molécule fictive par un potentiel de Yukawa fait que l'influence de ce potentiel peut être considérée comme nulle dès $r \lesssim 8$. L'influence du potentiel ionique lors de la diffusion est donc drastiquement réduite mais pas complètement supprimée. En effet, la sortie du tunnel peut se faire à des distances inférieures ($r \sim 5$ u.a ;) selon l'énergie cinétique de l'électron sortant. D'ailleurs, nous avons observé une rémanence du potentiel chiral sur la diffusion de l'électron pour les deux premiers pics ATI dans le cas de champs co- et contra-tournant, alors que le potentiel était écranté (voir figures 6.6 et 7.6). En d'autres termes, bien que le potentiel soit significativement écranté, nous serons à même d'observer l'influence de sa chiralité sur le processus de diffusion d'électrons lents.
Nous simulons l'ionisation de notre molécule chirale modèle par résolution de l'ESDT. Le champ employé est un champ OTC dont la composante principale a une intensité $I_\omega = 5 \times 10^{13}$ W.cm^{-2} et un rapport $r = 0.1$. Les tests de convergence de nos simulations sont présentés dans l'annexe VII, principalement en fonction de l_{max} et du nombre d'orientations moléculaires employé pour représenter une orientation globale aléatoire. Nous présentons le résultat de nos simulations pour deux valeurs de la phase $\varphi_{\omega/2\omega}$, à savoir 0 et $\frac{\pi}{2}$, dans la figure 8.3. Nous sommes ici dans le régime de champ fort puisque le paramètre de Keldysh associé aux conditions d'irradiation vaut $\gamma = 1.09$. On remarque alors que dans le cas $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$, la distribution de photoélectrons, projetée dans le plan

de polarisation, présente la forme d'un « C » inversé, correspondante à la forme de $-\mathbf{A}(t)$ présentée en figure 8.1. La distribution est beaucoup plus symétrique selon la direction p_x de polarisation du champ de seconde harmonique dans le cas $\varphi_{\omega/2\omega} = 0$, conformément à la forme en « 8 » de $-\mathbf{A}(t)$. Néanmoins, dans les deux cas, on observe que les structures radiales, concentriques, associées aux pics ATI, sont angulairement structurées, ce qui est directement interprétable en termes d'interférences intra-cycle entre composantes directes et indirectes de paquets d'électrons. L'asymétrie avant/arrière des distributions est tout aussi structurée, et de même amplitude globale dans les deux cas de phase relative. Néanmoins, le profil de cette asymétrie, que l'on peut résoudre (radialement) pour chaque pic ATI, dépend fortement de $\varphi_{\omega/2\omega}$. On vise justement à décoder de ces asymétries les effets d'amplitude et de phase naissant dans les paquets d'ondes ionisés sous l'influence du potentiel chiral lors de la traversée par effet tunnel et lors de la diffusion rémanente postérieure.

II. 1 Introduction d'un modèle de reconnaissance chirale : chiral-SFA

Mais décoder les effets chiraux dans les asymétries n'est pas une mince affaire. Aussi pour comprendre dans quelle mesure et comment l'évolution de la chiralité au sein d'un cycle optique influence le motif d'interférence nous allons adopter, dans un premier temps, un raisonnement qualitatif. On se base sur le fait qu'étant en régime de champ fort, l'approche SFA doit donner une image (à l'ordre 0) globalement correcte de la dynamique, même si tout caractère chiral y est absent. On observera ainsi plus avant dans ce chapitre que SFA donne, en effet, des distributions de photoélectrons très similaires à celles résultantes des calculs ESDT. De plus, on utilise le pouvoir d'analyse de SFA où non seulement le temps d'ionisation t_0 est connu, mais aussi l'amplitude $\mathfrak{Im}(S(\mathbf{p}, t_0))$ et la phase $\mathfrak{Re}(S(\mathbf{p}, t_0))$ des chemins quantiques d'amplitude complexe $e^{iS(\mathbf{p},t_0)}$ menant à l'éjection d'un électron de moment asymptotique $\mathbf{p}$ (voir équation (3.14)). On modifie alors le modèle SFA de sorte à introduire une perturbation sensible à la chiralité. Cette perturbation, antisymétrique dans la direction longitudinale p_z, influe sur l'amplitude (α) et sur la phase (β) des chemins quantiques liés au modèle et permet de simuler l'effet combiné du champ chiral et du potentiel. La probabilité étant le module au carré de la somme cohérente des chemins directs et indirects (3.14), elle est alors extrapolée selon :

$$P(\boldsymbol{p}) = \left| \sum_j \left(1 + \alpha(\boldsymbol{p}, t_0^j)\right) e^{i\left(\mathcal{S}(\boldsymbol{p},t_0^j) + \beta(\boldsymbol{p},t_0^j)\right)} \right|^2 \tag{8.3}$$

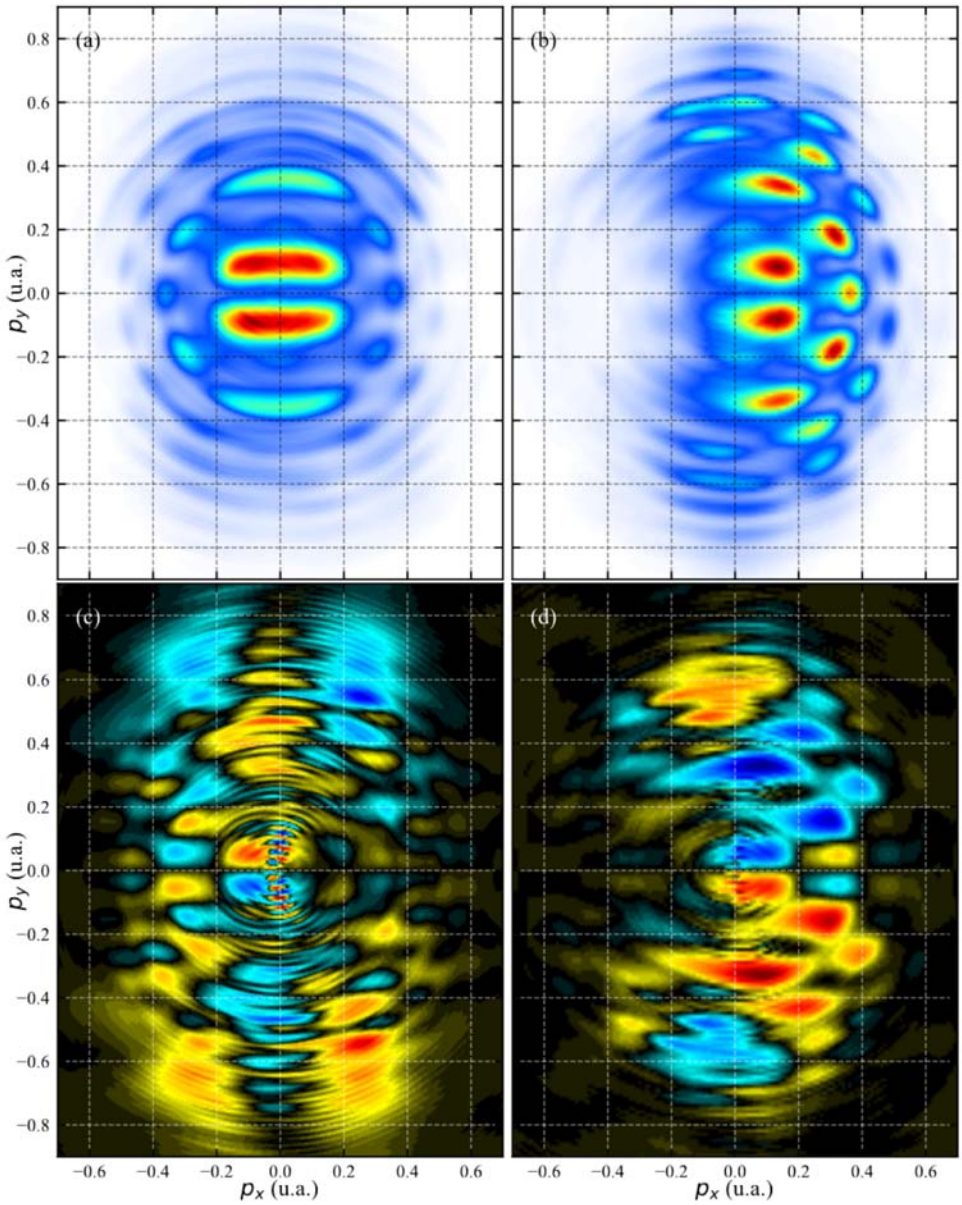


Figure 8.3 – *Ionisation de la molécule chirale modèle écrantée par un potentiel de Yukawa par un champ OTC dont la composante principale a une intensité* $I_\omega = 5 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ *et un rapport* $r = 0.1$. *On présente les distributions de photoélectrons projetées dans le plan de polarisation pour,* $\varphi_{\omega/2\omega} = 0$ *(a) et* $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$ *(b). En (c) et (d), on montre les asymétries avant/arrière correspondantes.*

où $j = d$ ou i pour « direct » ou « indirect » et :

$$\alpha(\boldsymbol{p}, t_0^j) = \alpha_0 \frac{p_z}{|p_z|} \int_{t_0^j}^{+\infty} C(t) R(t - t_0^j) dt \tag{8.4}$$

$$\beta(\boldsymbol{p}, t_0^j) = \beta_0 \frac{p_z}{|p_z|} \int_{t_0^j}^{+\infty} C(t) R(t - t_0^j) dt. \tag{8.5}$$

α_0 et β_0 déterminent le niveau de chiralité induit dans l'amplitude et la phase, respectivement, et sont fixés à 0.1. $R(t)$ est la fonction réponse du système à la chiralité instantanée $C(t)$ du champ et t_0^j est le temps d'ionisation de l'électron j. Nous étudierons deux scénarios.

Dans le premier, la réponse chirale est introduite au moment de l'ionisation tunnel. La réponse est donc instantanée et la fonction réponse est une fonction de Dirac $R(t) = \delta(t - t_0^j)$. On a alors $\alpha(\boldsymbol{p}, t_0^j) = \alpha_0 \text{sign}(p_z) \cdot C(t_0^j)$ et $\beta(\boldsymbol{p}, t_0^j) = \beta_0 \text{sign}(p_z) \cdot C(t_0^j)$.

Dans le deuxième scénario, la réponse chirale est apportée durant la diffusion de l'électron dans le champ ionisant. La fonction réponse n'est donc plus instantanée. On estime que son intensité diminue avec la distance séparant le photoélectron de l'ion de façon à imiter la portée du potentiel chiral. Dans la pratique, on introduit $R(t) = e^{-4\ln(2)\left(\frac{r(t)}{r_1}\right)^2}$ avec une largeur totale à mi-hauteur $r_1 = 2$ nm (soit ~ 20 u.a. La figure 8.4 présente les résultats obtenus pour les différents scénarios.

En 8.4(a), le graphe décrit la naissance des paquets d'ondes de photoélectrons directs et indirects obtenus à l'aide de SFA lorsque l'on ionise une cible de potentiel d'ionisation $I_P = 7.2$ eV (comme la molécule chirale fictive écrantée par le potentiel de Yukawa) avec un champ électrique d'intensité $I_\omega = 5 \times 10^{13}$ W.cm^{-2}, de rapport $r = 0.1$ et de phase relative $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$ (champ en « 8 »). Les paquets d'ondes directs et indirects se construisent au cours de quarts de cycle consécutifs (voir figure 8.1) mais tendent asymptotiquement vers la même distribution en forme de « C » inversé, conformément à $\mathbf{p} = -\mathbf{A}(t_0^j)$. L'addition cohérente des paquets d'ondes directs et indirects engendre donc des interférences visibles sur la distribution d'électrons. Lorsqu'on change la phase relative des deux composantes du champ à $\varphi_{\omega/2\omega} = 0$ les deux familles d'électrons n'ont pas la même direction asymptotique selon p_x, comme on le voit dans le graphe 8.4(b). Cela est dû à la forme en « 8 » de $\mathbf{A}(t)$. Le contraste dû aux interférences diminue alors mais il reste cependant visible sans ambiguïtés. On s'intéresse maintenant à l'asymétrie avant/arrière de la distribution de photoélectrons projetée dans le plan de polarisation. Elle est définie comme $\Delta P^{f/b}(p_x, p_y) = \int_0^{+\infty} P(\mathbf{p}) dp_z - \int_{-\infty}^{0} P(\mathbf{p}) dp_z$, sujette à une normalisation postérieure. $\Delta P^{f/b}(p_x, p_y)$ est présentée dans le graphe 8.4(c) dans le cas $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$; où l'on s'intéresse aux différentes sources d'asymétrie introduites dans chiral-SFA. On remarque qu'une modulation chirale en amplitude instantanée, à la sortie du tunnel, conduit à une asymétrie nulle. Ceci est dû au fait que la chiralité instantanée des électrons directs et indirects est

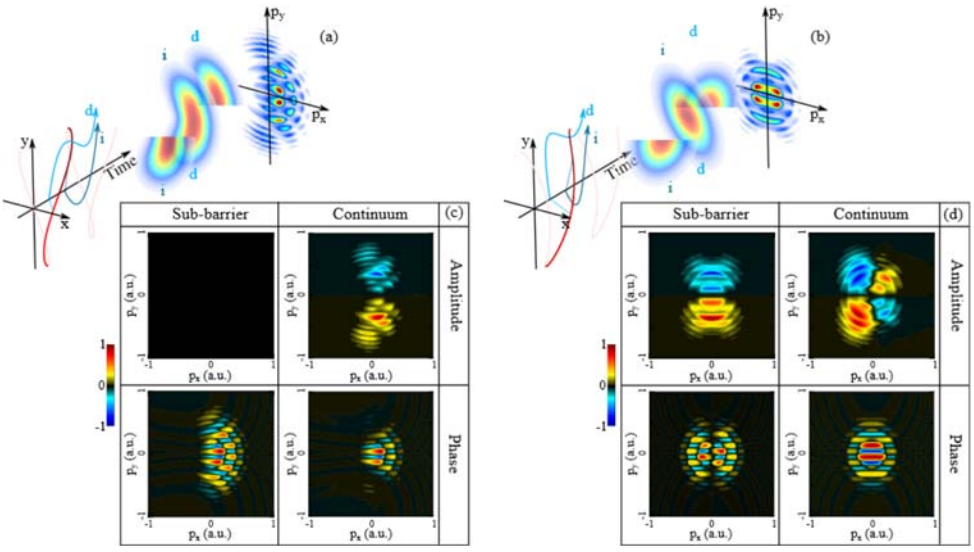


Figure 8.4 – *Interférométrie de photoélectrons ionisés par un champ OTC d'intensité* $I_\omega = 5 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ *et de rapport* $r = 0.1$. *(a) Dessin schématique des chemins empruntés par les photoélectrons « directs » et « indirects » d'un système de potentiel d'ionisation* $I_P = 7.2$ *eV, ionisé par un champ électrique de forme « 8 » (courbe rouge). Chacun des deux paquets d'ondes donne lieu à une distribution asymptotique de moment reportée sur la figure. Ces distributions interfèrent et structurent angulaire les pics ATI de la distribution totale. (c) Projection de l'asymétrie avant/arrière dans le plan de polarisation obtenue grâce au modèle chiral SFA, en prenant en compte différentes origines possibles de la réponse chirale du système. Modulation de la phase ou de l'amplitude lors de l'ionisation tunnel ou de la diffusion. (b) et (d) sont équivalents à (a) et (c) mais avec un champ électrique de forme « C ».*

de signe opposé, comme cela apparaît clairement dans la figure 8.1 où $C(t)$ est encodée sur le profil temporel de $-\mathbf{A}(t)$. Les chiralités instantanées opposées se compensent alors pour donner une asymétrie nulle. En revanche, une modulation chirale de phase instantanée, à la sortie du tunnel, conduit à une asymétrie importante, riche en motifs d'interférences. En fait, cette modulation apporte une différence de phase entre électrons directs et indirects, qui s'écrit selon (8.5) avec $R(t-t_0^j) = \delta(t-t_0^j)$, $\Delta\beta(\mathbf{p}) = \beta_0 \text{sign}(p_z) \left[C(t_0^d) - C(t_0^i)\right]$. Cette différence de phase ne dépend pas de p_x et p_y et induit donc un déplacement des franges d'interférences dans le plan (p_x, p_y), *i.e.* dans la direction azimutale φ. Le déplacement est opposé dans les hemisphères avant (où $p_z > 0$) et arrière (où $p_z < 0$), conduisant à une asymétrie où chaque maximum azimutal de la distribution d'électrons est scindé en deux composantes négative et positive. D'autre part, on note dans le graphe 8.4(c) qu'une modulation chirale d'amplitude de diffusion conduit à une asymétrie ne présentant pas plus de signaux interférentiels que la distribution d'électrons originelle, et de signes opposés lorsque $p_y > 0$ et $p_y < 0$. Cela indique bien que la chiralité instantanée des électrons

directs et indirects est opposée au moment de leur éjection, ils accumulent ensuite une chiralité intégrée équivalente [Rozen 19] qui change de signe lors de demi-cycles consécutifs, conduisant respectivement à $p_y > 0$ et $p_y < 0$. Finalement, une modulation chirale de phase accumulée lors de la diffusion ne modifie pas fondamentalement le profil d'asymétrie obtenue à la sortie du tunnel par une modulation instantanée de phase, hormis le fait que cette asymétrie à tendance à s'annuler pour les électrons de plus haute énergie. Le cas d'un champ OTC défini par $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$ nous montre déjà comment on peut discriminer les différentes sources (amplitude *vs* phase) et régimes dynamiques (tunnel *vs* diffusion) d'asymétrie chirale en champ fort.

On considère alors, dans le graphe 8.4(d), les réponses chirales associées à ces même sources et régimes dans le cas $\varphi_{\omega/2\omega} = 0$ où le champ présente une forme en « C » (voir figure 8.1). Cette fois-ci, une modulation chirale en amplitude instantanée, à la sortie du tunnel, conduit à une asymétrie non-nulle et anti-symétrique dans la direction p_y. Ceci est dû au fait que les électrons directs et indirects sont sujets à une chiralité optique instantanée de même signe lors de leur émission, et cette chiralité s'oppose lors de demi-cycles consécutifs (associés à l'émission d'électrons dans les hémisphères $p_y > 0$ et $p_y < 0$) – voir figure 8.1, et plus particulièrement, la superposition de $C(t)$ au potentiel vecteur $-\mathbf{A}(t)$ dans le cas $\varphi_{\omega/2\omega} = 0$. L'intégration de la modulation chirale d'amplitude lors de la diffusion conduit à une asymétrie qui reste antisymétrique en p_y, mais qui devient aussi antisymétrique en p_x. L'accumulation d'amplitude chirale est donc différenciée dans les hémisphères $p_x < 0$ et $p_x > 0$. En modulant la phase chirale à la sortie du tunnel, on obtient un profil d'asymétrie semblable à celui du cas où $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$ dans le sens où il révèle un déplacement de franges dans la dimension azimutale et opposé dans les hémisphères avant et arrière. L'intégration de cette modulation de phase, pour tenir compte de la diffusion, rend le profil d'asymétrie $\Delta P^{f/b}(p_x, p_y)$ symétrique selon p_x. Cela indique que le déplacement de franges se fait en sens opposé dans les directions $p_x < 0$ et $p_x > 0$ et que l'accumulation de phase chirale est donc aussi opposée dans ces deux directions. Les quatre profils d'asymétrie, associés aux diverses sources (amplitude *vs* phase) et divers régimes (tunnel *vs* diffusion) de réponse chirale, sont bien différenciés dans le cas $\varphi_{\omega/2\omega} = 0$. C'est en ce sens que chiral-SFA peut être compris comme un modèle de reconnaissance chirale. Forts de ces constatations, nous allons maintenant utiliser ces données pour analyser l'origine de la réponse chirale du système dans les simulations ESDT.

III Origine de la réponse chirale

On présente dans la figure 8.5(a,e) les projections dans le plan de polarisation des distributions de photoélectrons résultantes de nos simulations ESDT pour $I_\omega = 5.10^{13}$ W.cm^{-2}, $r = 0.1$, $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$ et 0, respectivement. Sur la figure 8.5(c,g) on peut voir les données

équivalentes obtenues avec le modèle SFA ; l'accord est satisfaisant. Sur la base de cet accord, on peut alors utiliser les réponses asymétriques associées aux différentes perturbations incluses dans le modèle chiral-SFA de façon à identifier, du moins qualitativement, l'origine physique des asymétries ESDT présentées dans les figures 8.5(b,f) pour $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$ et 0, respectivement. Les quatre profils d'asymétrie chiral-SFA, inhérents aux perturbations d'amplitude et de phase dans les processus tunnel et de diffusion, sont inclus dans les figures 8.5(d, h). Tant les asymétries ESDT que les asymétries chiral-SFA sont restreintes à l'ATI 2 par souci de clarté. Lorsque le champ électrique à une forme de « 8 », l'asymétrie la plus proche du calcul ESDT est obtenue avec une modulation de l'amplitude lors de la diffusion électronique dans ce qu'il reste du potentiel ionique. Lorsque la forme du champ électrique est un « C », l'asymétrie correspond à une modulation instantanée de la phase au moment de l'ionisation tunnel. Cette analyse qualitative démontre l'intérêt de la configuration OTC pour étudier l'origine de la réponse chirale en fonction de la forme du champ ionisant. On a de plus la confirmation que dans certains cas, en l'occurrence lorsque la forme du champ électrique décrit un « C », l'ionisation tunnel induit non seulement une asymétrie dans le nombre d'électrons ionisés mais également dans la phase des paquets d'ondes associés. Nous avions déjà constaté cela lors de l'utilisation de champs bichromatiques contra-tournants rendant possible l'observation de profils interférentiels (d'où l'on déduit le rôle de la phase des paquets d'ondes) dans une région limitée de l'espace des moments. L'intérêt de la configuration ESCARGOT apparaît ici clairement au travers de l'espace plus ample dans lequel s'impriment les profils interférentiels. De plus, le rôle de ces interférences peut être manipulé en variant la phase relative $\varphi_{\omega/2\omega}$. Cela permet d'ailleurs de montrer que des mécanismes instantanés de transcription chirale peuvent être à l'œuvre dans le tunnel ($\varphi_{\omega/2\omega} = 0$) mais aussi des mécanismes à plus longue portée impliquant la diffusion électronique ($\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$). On notera que ces deniers peuvent, bien entendu, venir se superposer aux premiers.

IV Application au modèle ESDT

Pour aller plus loin, nous allons maintenant évaluer de façon quantitative l'apport de chaque processus dans la chiralité de la réponse. Nous utiliserons le champ électrique de forme « C » qui convient mieux à cette étude du fait que les quatre processus sont distinctement identifiables au travers de l'asymétrie de la réponse qu'ils induisent. Nous avons commencé par essayer de faire correspondre la réponse ESDT à une combinaison linéaire des 4 réponses du modèle chiral-SFA. Cependant, bien que proches et identifiables, la localisation des franges d'interférence dans les distributions ESDT et chiral-SFA est trop différente (à cause de l'effet du potentiel dans les simulations ESDT) pour que la décomposition de l'asymétrie ESDT sur les composantes chiral-SFA ait un sens. Pour

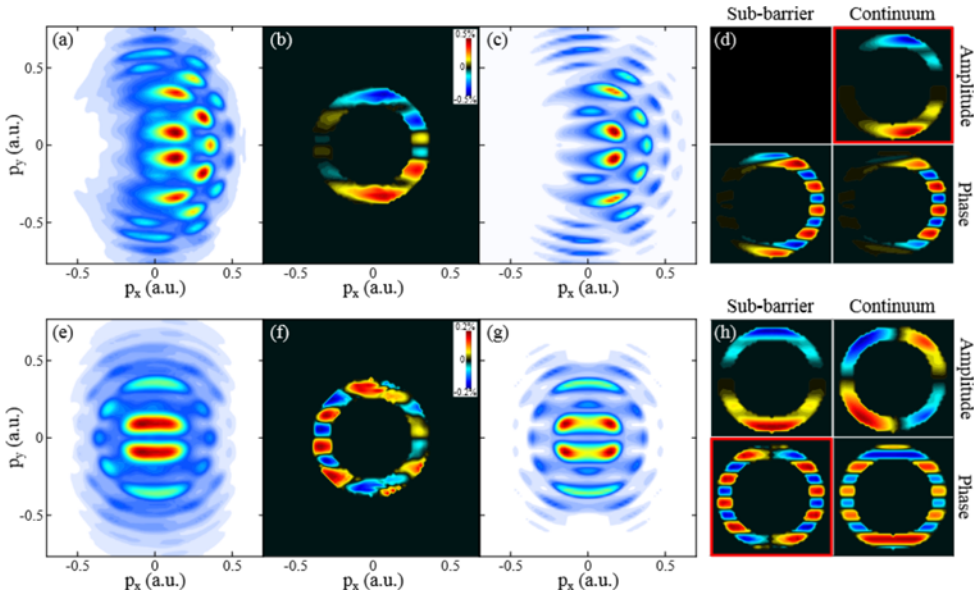


Figure 8.5 – *(a) Projection dans le plan de polarisation de la distribution de photoélectrons obtenue pour un champ électrique OTC d'intensité $I_\omega = 5 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ et de rapport $r = 0.1$ de forme « C » ($\varphi_{\omega/2\omega} = 0$). (b) Asymétrie avant/arrière obtenue à partir des données ESDT réduites au second pic ATI et normalisée à la valeur moyenne de la projection de la PAD. (c) Même données que (a) mais obtenues avec le modèle SFA. (d) Asymétries avant/arrière limitées au second pic ATI obtenues avec le modèle chiral-SFA en supposant différentes sources de chiralité responsable de la réponse du système. Dans ce cas, la chiralité semble principalement provenir d'une modulation chirale de l'amplitude lors de la diffusion. (e-h) Données équivalentes à (a-d) mais avec un champ électrique en forme de « 8 ». Dans ce cas, la chiralité semble provenir d'une modulation de phase au moment de l'ionisation tunnel.*

contourner ce problème nous avons alors défini 4 fonctions $\{S_i(p, \theta, \varphi)\}$ de l'angle azimutal φ, paramétrées par l'ATI étudié (soit p) et l'angle d'éjection θ, correspondant aux quatre contributions d'asymétrie identifiées dans chiral-SFA. Nous utiliserons ces quatre fonctions comme base de décomposition de l'asymétrie globale ESDT, selon :

$$\Delta P^{f/b}(p, \theta, \varphi) = \sum_{i=1}^{4} a_i^{f/b}(p, \theta) S_i(p, \theta, \varphi)) \tag{8.6}$$

Les fonctions que nous avons utilisées et qui forment notre base sont définies à partir de

la distribution d'électrons dans l'hémisphère avant ($\theta > 0$), selon :

$$S_1(p,\theta,\varphi) = -P(p,|\theta|,\varphi)\sin(\varphi) \quad (8.7)$$

$$S_2(p,\theta,\varphi) = -\frac{\partial P(p,|\theta|,\varphi)}{\partial\varphi} \quad (8.8)$$

$$S_3(p,\theta,\varphi) = -P_{max}(p,|\theta|)\left[\sin(2\varphi) + 0,2\sin(4\varphi)\right] \quad (8.9)$$

$$S_4(p,\theta,\varphi) = -\text{sign}(\cos(\varphi))\frac{\partial P(p,|\theta|,\varphi)}{\partial\varphi} \quad (8.10)$$

où $P_{max}(p,|\theta|)$ désigne le maximum de $P(p,|\theta|,\varphi)$ selon φ. Ces quatre fonctions caractérisent la forme de l'asymétrie inhérente à chacun des quatre processus (amplitude *vs* phase couplé à tunnel *vs* diffusion). Dans le cas d'une perturbation instantanée de l'amplitude à la sortie du tunnel (S_1), l'asymétrie avant/arrière peut être approchée par une fonction proportionnelle au signal, modulée par une fonction sinusoïdale de φ, traduisant la dépendance angulaire de la chiralité instantanée au moment de l'ionisation (voir la variation de $C(t)$ dans la figure 8.1). Lorsque la perturbation instantanée module la phase (S_2), nous avons déjà mentionné que cela induisait un retard entre les paquets d'ondes directs et indirects et donc une déviation angulaire $\delta\varphi^{f/b}$ des franges d'interférences. Cette déviation directe est proportionnelle à la dérivée du signal en fonction de l'angle azimutal. En effet $\Delta P^{f/b}(p,\theta,\varphi) = P(p,|\theta|,\varphi) - P(p,-|\theta|,\varphi) = P(p,|\theta|,\varphi) - P(p,|\theta|,\varphi+\delta\varphi^{f/b}) \approx -\delta\varphi^{f/b}\frac{\partial P(p,|\theta|,\varphi)}{\partial\varphi}$. $S_2(p,\theta,\varphi)$ est alors directement proportionnelle à l'opposé de la dérivée de $P(p,|\theta|,\varphi)$. Concernant l'effet d'amplitude accumulé lors de la diffusion (S_3), on a observé dans la figure 8.5(h) qu'il annihile les interférences apparaissant dans la distribution d'électrons. Une des deux familles électroniques domine, annulant le contraste des interférences lors de leur superposition cohérente. De fait la perturbation en amplitude associée aux électrons indirects est beaucoup plus grande que celle associée aux électrons directs. Cela se comprend, étant donné que les premiers restent plus longtemps au voisinage du cœur moléculaire chiral que les derniers. La fonction S_3 est donc une simple combinaison de sinusoïdales bâtie de façon à reproduire l'asymétrie de la figure 8.5(h), pondérée par la valeur maximale de la distribution d'électrons à (p,θ) fixés. La perturbation de la phase lors de la diffusion (S_4) entraîne (comme S_2) une déviation angulaire des franges d'interférences mais dont le signe change avec le signe de p_x (ce qui est traduit dans (8.10) par $\text{sign}(\cos(\varphi))$).

On peut voir sur la figure 8.6(a–d) la forme de ces quatre fonctions (normalisées à leur maxima) que l'on compare aux asymétries résultantes du modèle chiral-SFA pour $p = 0.5$ u.a. (associé aux électrons de l'ATI 2) et $\theta = 30°$. Le champ OTC a pour intensité $I_\omega = 5.10^{13}$ W.cm^{-2}, $r = 0,1$ et $\varphi_{\omega/2\omega} = 0$. L'accord des fonctions de base avec les résultats brut de chiral-SFA est très bon (et reproductible pour d'autres ATIs et angles d'éjections θ).

On utilise alors la distribution $P(p,\theta,\varphi)$ sortant des simulations ESDT pour définir les quatre fonctions $\{S_i(p,\theta,\varphi)\}_{i=1..4}$. Sachant que nous visons à décomposer l'asymétrie globale ESDT $\Delta P^{f/b}(p,\theta,\varphi)$ sur les fonctions selon (8.6), on vérifie également qu'elles sont linéairement indépendantes, condition indispensable pour qu'elles puissent former une base de décomposition du signal. En pratique, ces fonctions sont quasiment orthogonales sauf S_4 et S_1 dont le recouvrement vaut 0.17. Les coefficients $\{a_i^{f/b}(p,\theta)\}$ sont obtenus de sorte à minimiser $\left|\Delta P^{f/b}(p,\theta,\varphi) - \sum_{i=1}^{4} a_i^{f/b}(p,\theta) S_i(p,\theta,\varphi)\right|^2$ grâce à une procédure de moindres carrés standard pour chaque valeur de p et θ . Ils caractérisent la contribution des différentes sources d'asymétrie dans le signal total. Il faut les interpréter selon la définition des fonctions de base. $a_1^{f/b}$ et $a_3^{f/b}$ sont des modulations chirales de l'amplitude du nombre d'électrons puisque S_1 et S_3 sont directement proportionnelles à la partie avant du signal. $a_1^{f/b}(p,\theta)$ et $a_3^{f/b}(p,\theta)$ pourront alors être exprimés sous forme de pourcentage de la distribution d'électrons à p et θ fixés. S_2 et S_4 sont proportionnelles à la dérivée du signal. Comme commenté plus haut, $a_2^{f/b}$ et $a_4^{f/b}$ sont donc associées à des décalages angulaires $\Delta\varphi_2^{f/b}$ et $\Delta\varphi_4^{f/b}$. Il est possible de convertir ces décalages angulaires en déphasages chiraux entre les familles d'électrons directes et indirectes selon $\Delta\eta_{2,4}^{f/b} = 2\pi\frac{\Delta\varphi_{2,4}^{f/b}}{i(p,\theta)}$ où $i(p,\theta)$ désigne l'interfrange angulaire selon φ. En effet, un déphasage $\Delta\eta_{2,4}^{f/b}(p,\theta)$ égal à 2π translate la figure d'interférences de l'interfrange $i(p,\theta)$, la laissant apparemment inchangée.

L'évolution des paramètres $a_1^{f/b}$, $a_3^{f/b}$, $\Delta\eta_2^{f/b}$ et $\Delta\eta_4^{f/b}$ en fonction de l'angle d'éjection θ est donnée dans les figures 8.6(f–i) pour des valeurs de p associées à ATI 2, 3 et 4. Confirmant la comparaison qualitative faite dans la figure 8.5, on voit clairement ici que la source prépondérante de l'asymétrie dans l'ATI 2 est une différence de phase chirale $\Delta\eta_2^{f/b}(p,\theta)$ imprimée lors de la traversée du tunnel, et apparaissant de façon instantanée dans l'espace réel à la sortie. Cette différence de phase grandit avec l'angle d'éjection θ pour atteindre environ 10 mrad à $\theta = 40°$. L'amplitude chirale instantanée $a_1^{f/b}(p,\theta)$ reste faible et n'atteint que $0,2\%$ pour cet ATI. Considérant ATI 3 et ATI 4, on remarque que quel que soit l'ordre, l'asymétrie se crée principalement durant l'ionisation tunnel et peut intervenir au niveau de la phase comme de l'amplitude. L'amplitude tunnel $a_1^{f/b}(p,\theta)$ augmente avec l'ordre ATI pour atteindre $\sim 2\%$ pour ATI 4. Cela corrobore tout à fait les résultats obtenus dans le cas de champs bicirculaires co- et contra-tournants où nous avons observé une augmentation de la FBA à mesure que l'ordre ATI augmentait (voir figures 6.5 et 7.5). La phase tunnel $\Delta\eta_2^{f/b}(p,\theta)$ varie de façon plus compliquée que l'amplitude en fonction de l'énergie cinétique de photoélectrons. Elle dépasse les 25 mrad pour l'ATI 3 à $\theta = 40°$ mais présente des valeurs plus faibles pour l'ATI 4. L'amplitude chirale acquise lors de la diffusion, $a_3^{f/b}(p,\theta)$, apparaît pour les ATIs 3 et 4 à $\theta > 30°$. Bien qu'elle reste ici très faible, elle indique l'effet résiduel du potentiel chiral sur la diffusion de l'électron. On rappelle en ce sens que pour d'autres formes de champs (telle que celle obtenue avec $\varphi_{\omega/2\omega} = 0$),

cet effet peut être important, selon la forme des trajectoires électroniques pilotées par le champ. L'amplitude chirale de diffusion vient alors se superposer à l'amplitude chirale tunnel, pour parfois même la dominer.

Toutefois, un coup d'œil global aux graphes 8.6(f–i) montre bien que la dynamique d'ionisation tunnel est sensible à la chiralité, ce qui apparaît à travers l'amplitude $a_1^{f/b}(p,\theta)$ et la phase $\Delta\eta_2^{f/b}(p,\theta)$, et que cette sensibilité augmente avec l'énergie cinétique de l'électron émis.

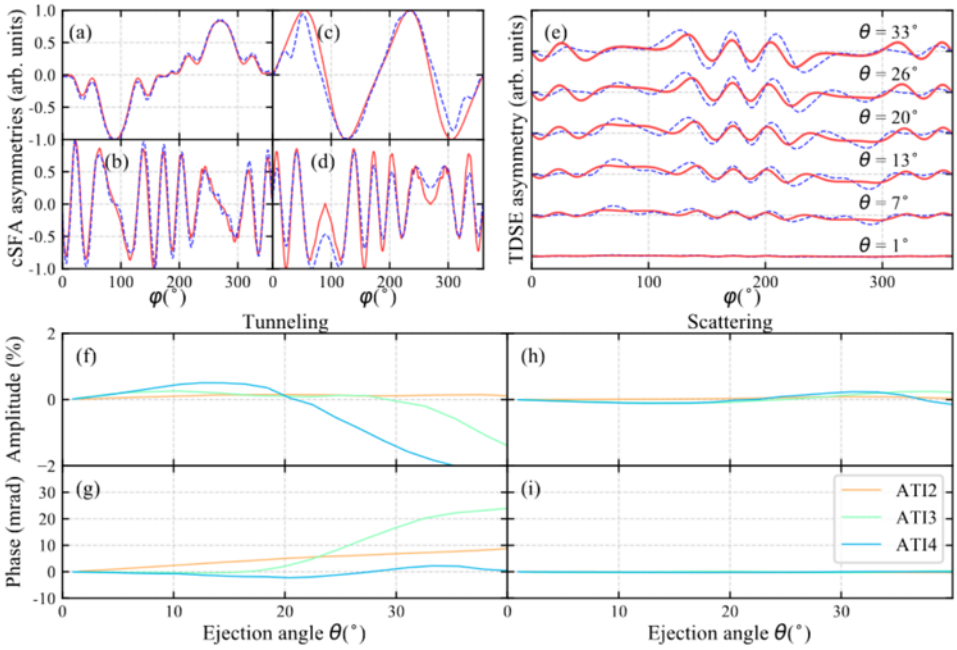


Figure 8.6 – *Analyse de la réponse chirale de la molécule fictive habillée d'un potentiel de Yukawa ionisée par un champ OTC d'intensité* $I_\omega = 5\times10^{13}$ $W.cm^{-2}$*, de rapport* $r = 0.1$*, et de phase relative* $\varphi_{\omega/2\omega} = 0$*. (a) Asymétrie obtenue avec le modèle chiral-SFA en supposant une réponse instantanée modulant l'amplitude des paquets d'ondes à la sortie du tunnel. cette asymétrie correspond aux électrons de l'ATI 2 à un angle d'éjection* $\theta = 30°$*. La fonction est normalisée à son maximum. En rouge continue la fonction* S_1 *normalisée à son maximum. (b,c,d) comme (a) mais avec, respectivement, une réponse instantanée de la phase et une modulation lors de la diffusion de l'amplitude et de la phase et les fonctions* S_2*,* S_3 *et* S_4*. (e) En bleue discontinue, comme (a–d) mais pour différents angles d'éjection. En rouge trait continu la fonction de correspondance obtenue à l'aide des quatre fonctions de bases pour les différents angles. (f–i) respectivement* $a_1^{f/b}$*,* $\Delta\eta_2^{f/b}$*,* $a_3^{f/b}$ *et* $\Delta\eta_4^{f/b}$*.*

V Synthèse des observations propres à tout champ fort

L'utilisation des trois types de champs (bi-circulaires et bi-chromatiques, co-tournants et contra-tournants ainsi que bi-linéaires bi-chromatiques orthogonaux) associée à une analyse basée sur la complémentarité des expériences et de l'approche théorique nous a permis d'établir de façon précise le rôle d'un potentiel moléculaire chiral dans l'ionisation en champ fort. L'utilisation de champs co-tournant nous a permis d'observer que la partie à longue portée du potentiel influence principalement le mouvement de l'électron après son éjection de la barrière tunnel. Lors de ce mouvement de diffusion, le potentiel guide alors l'angle azimutal d'émission des photoélectrons et sa chiralité induit une asymétrie avant/arrière de cet angle attoclock. Le potentiel induit également une large asymétrie du nombre d'électrons ionisés vers l'avant et vers l'arrière. Les données expérimentales obtenues en utilisant le camphre et la fenchone tout comme les données théoriques obtenues en utilisant la molécule chirale fictive montrent que cette asymétrie grandit avec l'énergie des photoélectrons, ce qui contredit la vision usuelle du PECD dans laquelle les électrons sont d'autant moins sensibles au potentiel qu'ils sont énergétiques. L'utilisation du potentiel de Yukawa dans les simulations a permis de montrer que cette asymétrie survivait à l'écrantage de la partie à longue portée du potentiel, ce qui montre que cette asymétrie se construit au moment de l'ionisation tunnel. L'utilisation de l'interférométrie, propre aux champ contra-tournants et bilinéaires orthogonaux, a permis de confirmer ce constat et de montrer qu'en plus d'une modulation asymétrique de l'amplitude, l'ionisation tunnel induisait également une modulation asymétrique de la phase du paquet d'ondes émis.

Le fait d'observer que la forme du potentiel influe sur la probabilité d'ionisation et les propriétés du paquet d'ondes à la sortie du tunnel n'est pas totalement nouveau [Muth-Böhm 00, Pavičić 07]. On sait que tant la probabilité d'ionisation que les propriétés des paquets d'ondes émis dépendent de la géométrie statique de l'orbitale moléculaire liée initiale [Muth-Böhm 00, Pavičić 07]. Cette orbitale se conforme naturellement au potentiel dans lequel elle est piégée. De plus, de récentes études sur la spectroscopie d'harmoniques d'ordre élevé [Smirnova 09, Mairesse 10] et sur la spectroscopie de photoélectrons [Han 17, Meckel 14] ont également montré qu'une différence de phase pouvait naître lors de l'ionisation tunnel. Cependant, deux informations nouvelles apparaissent dans notre étude. Tout d'abord, la géométrie qui entre ici en jeu est une propriété 3D qui survit au moyennage sur toutes les orientations possibles de la molécule. Deuxièmement, les modulations de phase et d'amplitude mises en valeur ici ne résultent pas seulement de la géométrie chirale de la barrière de potentiel, mais de la dynamique d'interaction de cette barrière avec un champ laser dont la direction effectue une rotation au cours

du temps. Il s'agit donc ici de modulations reflétant la dynamique électronique sous la barrière.

Cette dynamique de l'électron sous la barrière de potentiel est un sujet très controversé. Dans notre étude, et plus particulièrement dans le modèle chiral-SFA, nous avons fait l'hypothèse que l'ionisation tunnel est instantanée mais sensible à la chiralité du champ électrique ionisant. Cela peut sembler contradictoire puisque pour voir tourner le champ, et donc laisser s'exprimer la chiralité de l'interaction il faut qu'un laps de temps s'écoule. Cette contradiction peut être levée non pas en introduisant un intervalle de temps fini, mais en analysant le processus dans le plan complexe, mieux adapté à la description de l'interaction champ fort/matière [Popov 04, Smirnova 14]. Ainsi, comme dans chiral-SFA le temps associé à la traversée de la barrière va de $t_0 \in \mathbb{C}$ à $\mathfrak{Re}(t_0)$ où l'électron apparaît dans la région classiquement permise. L'électron suit alors une trajectoire complexe sous la barrière où il subit à la fois, durant $\mathfrak{Im}(t_0)$, l'influence chirale du potentiel ionique et du champ [Yan 12]. Cette influence combinée se traduit dans les propriétés du paquet d'ondes à la sortie du tunnel. Les modèles complexes montrent également que plus l'énergie de l'électron ionisé est importante, plus le temps imaginaire, $\mathfrak{Im}(t_0)$, associé à la traversée de la barrière est important et plus la sortie du tunnel est éloignée du cœur moléculaire. Ces électrons suivent donc une trajectoire complexe plus longue, ce qui est cohérent avec nos observations d'électrons de haute énergie exprimant une asymétrie chirale plus importante que les autres.

Les résultats peuvent également être interprétés en terme de trajectoires quantiques [Wang 09]. Dans ce cadre les trajectoires sont intriquées et l'effet tunnel se traduit par un électron qui, suivant une trajectoire donnée emprunte de l'énergie aux trajectoires voisines, lui permettant ainsi de passer au dessus de la barrière. Ici aussi, l'électron subit l'influence chirale combinée du potentiel ionique et du champ lors du saut de barrière représentant l'effet tunnel dans l'espace des phases.

Dans les deux interprétations de l'effet tunnel, le champ ionisant tournant induit un courant circulaire d'électrons, comme dans l'ionisation en champ fort de cibles atomiques [Eckart 18]. La chiralité du potentiel moléculaire induit donc une asymétrie dans ce courant électronique, de façon similaire à ce qu'il se passe dans le mécanisme de dichroïsme circulaire de photoexitation (PXCD) [Beaulieu 18]. Il en résulte une asymétrie de la phase et de l'amplitude du paquet d'ondes émergent à la sortie du tunnel. On s'attend à ce que cette transmission dynamique de la chiralité soit amplifiée dans le régime tunnel non-adiabatique, dans lequel les électrons peuvent être excités avant de traverser la barrière [Klaiber 15, Ni 18]. En effet un paquet d'ondes excité chiral peut alors se former et son asymétrie va être amplifiée lors de l'ionisation tunnel. Néanmoins, il est fort à parier, même si nous ne l'avons pas considéré dans nos expériences et simulations (à cause d'artefacts expérimentaux et de problèmes de convergence numériques, respectivement), que

des empreintes de chiralité survivent à la sortie du tunnel dans le régime d'ionisation adiabatique où $\gamma \ll 1$. Le modèle chiral-SFA va tout à fait dans ce sens.

Chapitre 9

Réponse chirale exacerbée d'électrons focalisés par le potentiel

Dans cette partie, nous allons profiter de la forme du champ bi-orthogonal et des propriétés d'ionisation qui en découlent pour orienter notre étude sur le comportement des électrons indirects, et plus particulièrement leur sensibilité au potentiel ionique. Nous avons déjà mentionné que ces électrons étaient d'une grande importance pour les processus secondaires de l'interaction en champ fort, tels que la génération d'harmoniques d'ordre élevé, où l'électron indirect vient se recombiner avec l'ion parent, ou le processus d'ionisation double séquentielle où l'électron indirect vient, par collision inélastique, ioniser l'ion parent. Les travaux dédiés à ces processus secondaires ont mis en évidence le phénomène de « Coulomb focusing » traduisant la capacité du potentiel ionique à courber la trajectoire des photoélectrons et ainsi à les focaliser. Le processus conduit alors à une réduction de la distribution de moment transverse des électrons de retour. Récemment, une signature particulière de cette focalisation a été observée lors de l'ionisation en champ fort de l'argon par un champ OTC. Richter *et al.* [Richter 16] ont en effet remarqué que certains électrons ne ressentaient que très peu l'influence de la seconde harmonique du champ et ne subissaient quasiment pas la déviation de moment qui devrait en résulter. Ces électrons « indéviables » ont été identifiés, à l'aide de simulations classiques, comme étant des électrons indirects focalisés par le potentiel.

Dans le contexte de la génération d'harmoniques d'ordre élevé, il a été montré que le potentiel focalisait principalement le mouvement des trajectoires les plus longues, s'éloignant le plus de l'ion [Shafir 12]. La focalisation a donc été interprétée comme résultant d'un effet à longue portée du potentiel, régi par la partie asymptotique du potentiel ionique. L'influence de la forme anisotrope de la cible et de son potentiel n'a alors jamais été étudiée jusqu'à présent. C'est ce que nous allons faire ici. Nous allons utiliser la chiralité, et les propriétés différentielles apparaissant en termes d'asymétrie avant/arrière, pour faire

ressortir l'influence de la forme du potentiel sur la dynamique induite des électrons. Nous utiliserons notre molécule chirale fictive soumise à un champ OTC comme dans le chapitre précédent.

I Identification des électrons focalisés dans la distribution angulaire

Afin de distinguer le rôle de la partie asymptotique du potentiel de celui de sa partie à courte portée nous effectuons des simulations ESDT pour la molécule modèle, dont le potentiel a asymptotiquement la forme coulombienne $V(\mathbf{r}) \to -\frac{0{,}8}{r}$, et pour la molécule écrantée par le terme de Yukawa, conduisant à un potentiel nul pour $r \gtrsim 8$ u.a. Nous avons également utilisé l'approche SFA comme une référence de description dynamique électronique sans potentiel. Les distributions de photoélectrons résultantes de ces trois calculs sont visibles dans la figure 9.1 où l'on a considéré des champs OTC avec $I_\omega = 5 \times 10^{13}$ W.cm^{-2}, $r = 0.1$ et $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$ et 0, respectivement. La première colonne, relative au calcul SFA, permet de mettre en évidence les interférences entre électrons directs et indirects lorsque le potentiel ionique est négligé lors de la diffusion, et que la forme des paquets d'ondes se calque alors sur celle du potentiel-vecteur, conformément à la prescription $\mathbf{p} = -\mathbf{A}(t_0)$. Comme déjà évoqué dans le chapitre précédent, les interférences sont optimales dans le cas d'un champ en « 8 », associé à un potentiel-vecteur en « C » ($\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$), sachant que les paquets d'ondes directs et indirects se recouvrent alors parfaitement. Dans la deuxième colonne, on peut voir le résultat des simulations ESDT associées à la molécule modèle pour laquelle le comportement asymptotique du potentiel est coulombien. Pour les deux valeurs de phase $\varphi_{\omega/2\omega}$ considérées, la majorité des électrons (autres que ceux de l'ATI 1) est concentrée selon la direction y de polarisation de la composante principale du champ. La variation de la phase relative entre les composantes du champ OTC n'a que peu d'impact sur ces électrons. Cela confirme, et extrapole au cas de cibles anisotropes, l'observation faite par Richter *et al.* [Richter 16] qui, en se basant sur des calculs classiques ont montré que ces électrons « indéviables » étaient principalement des électrons indirects ayant été focalisés par le potentiel ionique. Pour confirmer quantiquement l'origine de ces électrons, les simulations ESDT ont été faites dans le cas de la molécule écrantée par le terme de Yukawa. Les résultats sont visibles dans la troisième colonne de la figure 9.1. Ils ressemblent fortement aux résultats du calcul SFA. Ici les électrons occupent l'espace des moments de façon plus uniforme et la phase relative entre les composantes du champ ionisant influe fortement sur la forme de la distribution finale. La comparaison des résultats des deux modèles ESDT confirme donc bien que les électrons apparaissent fortement focalisés selon la direction $\hat{y}$ de la composante de champ

à cause de l'effet à longue portée du potentiel ionique. On note que l'effet de focalisation est moindre pour les électrons de l'ATI 1, et qu'il est d'autant plus important que l'ordre ATI augmente. Nous avons mentionné dans la discussion de nos résultats précédents que plus l'électron sort du tunnel à proximité d'un maximum de champ, plus son énergie cinétique est faible (et la sortie du tunnel proche du cœur moléculaire). le comportement de la focalisation en fonction de l'ordre ATI indique bien alors que cette focalisation opère lors du retour de l'électron vers le cœur : en effet, un électron émis loin du cœur sera d'autant plus sujet à l'action du potentiel lors de son retour, et finira avec une énergie cinétique importante.

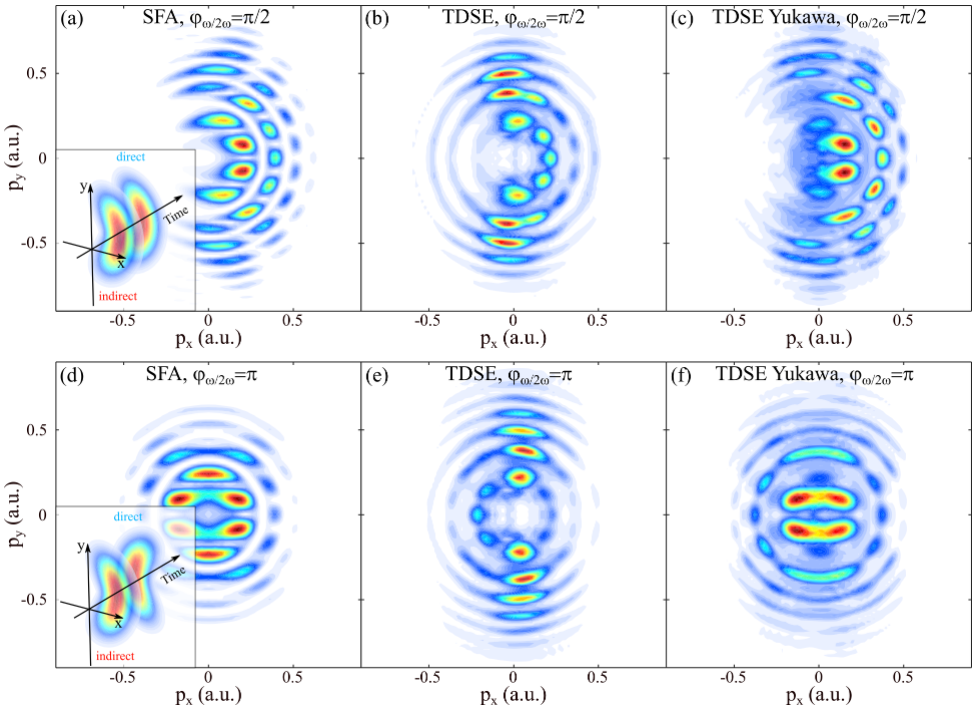


Figure 9.1 – *(a) Distribution angulaire de photoélectrons dans le plan de polarisation obtenue par le modèle SFA appliqué à un système de potentiel d'ionisation $I_P = 7.2$ eV ionisé par un champ OTC d'intensité $I_\omega = 5 \times 10^{13}$ W.cm^{-2}, un rapport d'intensités $r = 0.1$ et une phase relative $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$. Les cercles concentriques des pics ATI sont structurés angulairement du fait des interférences entre paquets d'ondes directs et indirects représentés dans l'encart. (b) Distribution angulaire de photoélectrons dans le plan de polarisation obtenue par le modèle ESDT appliqué à la molécule chirale modèle ionisée par le même champ OTC. (c) Comme (b) mais le potentiel de la molécule est écranté par le terme de Yukawa. (d–f) Comme (a–c) mais avec une phase relative $\varphi_{\omega/2\omega} = \pi$.*

Nous allons à présent nous intéresser à la sensibilité de ces électrons à la géométrie du potentiel et plus particulièrement au cas où le potentiel est chiral.

II Influence de la chiralité du potentiel sur les électrons focalisés

Comme tout au long de cette thèse, on se propose ici aussi d'observer l'effet de l'anisotropie du potentiel en valorisant sa nature chirale, et en observant l'asymétrie avant/arrière de la distribution de photoélectrons qui en découle. Si $P(\mathbf{p})$ est la distribution, l'asymétrie est observée dans les plans (p_x, p_y) parallèles au plan de polarisation selon $\Delta P^{f/b}(p_x, p_y, p_z) = \left(P(p_x, p_y, p_z) - P(p_x, p_y, -p_z)\right)/p_{max}$ à p_z fixé, avec $P_{max} = \max(P(\mathbf{p}))$. La contribution des électrons indirects focalisés par le potentiel maximise dans le plan de polarisation $p_z = 0$ [Comtois 05, Shafir 13, Li 13]. Cela se comprend intuitivement dans le cas *e.g.* d'une polarisation linéaire selon $\hat{\boldsymbol{y}}$, où, si l'électron a acquis des composantes de moment transverse p_x et p_z importantes, la probabilité de retour vers le cœur moléculaire en $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ sera négligeable, malgré l'étalement du paquet d'ondes le représentant. Aussi on présente dans les graphes 9.2(a–e) des coupes de la distribution de photoélectrons selon (p_x, p_y) à $p_z = 0.055$ u.a, pour différentes phases relatives $\varphi_{\omega/2\omega}$ de champ OTC. Pour toutes les phases, les distributions de photoélectrons sont remarquablement similaires au-delà de l'ATI 1, ce qui généralise bien la figure 9.1. Dans les graphes 9.2(f–j), on présente les asymétries avant/arrière associées aux distributions (a–e). On remarque que l'asymétrie reste localisée autour de l'axe de polarisation $\hat{\boldsymbol{y}}$, là où les électrons sont principalement des électrons indirects ayant été focalisés par le potentiel. Cela prouve l'influence de la chiralité moléculaire sur ce type d'électrons et on remarque d'ailleurs que l'asymétrie est globalement maximale pour ces derniers. Ceci est particulièrement remarquable car on pourrait, a priori, penser que des électrons principalement sujets à la composante linéaire du champ OTC ne présenteraient qu'une faible asymétrie. En ce sens, on remarque que l'asymétrie, bien que de grande amplitude, ne dépend quasiment pas de la phase $\varphi_{\omega/2\omega}$ déterminant la forme du champ OTC. De façon générale, l'asymétrie est positive à gauche et négative à droite dans l'hémisphère supérieur $p_y > 0$ et s'inverse dans l'hémisphère inférieur $p_y < 0$ du fait de l'opposition de la chiralité instantanée entre deux demi-cycles fondamentaux consécutifs. Ceci est d'autant plus surprenant quand on étudie tour à tour les réponses chirales pour les phases $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{\pi}{2}$ et $\varphi_{\omega/2\omega} = \frac{3\pi}{2}$; l'hélicité du champ s'oppose entre ces deux phases, mais le profil d'asymétrie reste pourtant toujours le même. Nous allons voir que cela peut être intuitivement compris comme un effet de décalage angulaire de diffusion attoclock dû à la rotation du champ.

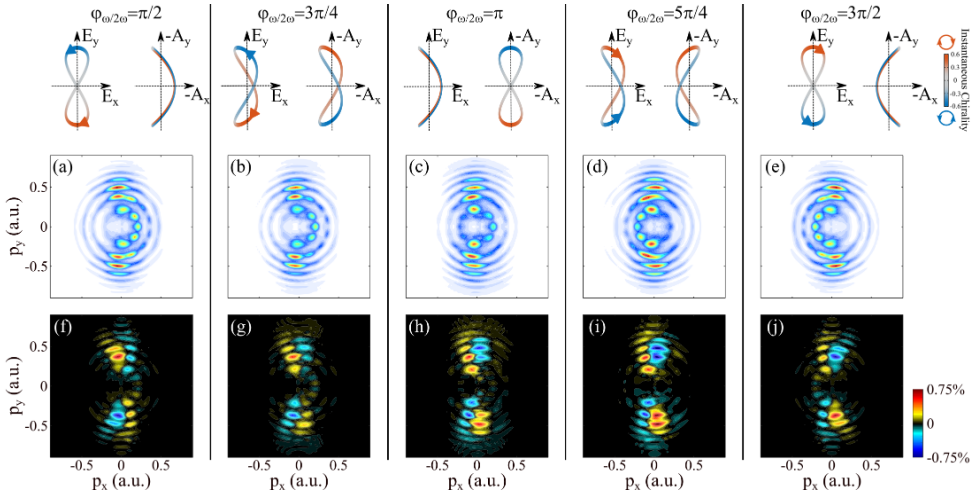


Figure 9.2 – *Résultat de calculs ESDT de l'ionisation de la molécule chirale fictive par des champs OTC dont la composante fondamentale a une intensité* $I_\omega = 5 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ *et un rapport* $r = 0.1$. *Première ligne : Formes du champ électrique et du potentiel-vecteur associé en fonction de la phase* $\varphi_{\omega/2\omega}$ *entre la composante fondamentale du champ et sa seconde harmonique. La couleur encode la chiralité instantanée. Deuxième ligne : coupe dans le plan* $p_z = 0.055$ *u.a. de la distribution de moment électronique* $P(p_x, p_y, p_z)$. *Troisième ligne : Coupe dans le plan* $p_z = 0.055$ *u.a. de l'asymétrie avant/arrière* $\Delta P^{f/b}(p_x, p_y, p_z)$

III Décalage angulaire de diffusion dans un champ OTC

Nous avons déjà longuement commenté dans les chapitres précédents l'effet de décalage angulaire attoclock résultant de la diffusion de l'électron dans le potentiel ionique après éjection de la barrière. Néanmoins, nous allons ici reprendre une explication générale du processus, dans le cas de cibles achirales et chirales, sachant que cela nous permettra de comprendre l'asymétrie affectant les électrons indirects dans un champ OTC, et plus particulièrement sa quasi-indépendance vis-à-vis de la composante de seconde harmonique. L'effet du décalage attoclock est schématisé dans la figure 9.3. On représente dans le graphe 9.3(a) une distribution de photoélectrons initialement alignée selon p_y, mais qui, sous l'effet de diffusion guidée par un champ polarisé circulairement à gauche, est sujette à une rotation de ϕ_0 agissant dans le sens de rotation du champ. La distribution initiale ne résulte pas d'un calcul SFA, il s'agit seulement d'une distribution prototypique employée à des fins pédagogiques. Dans le graphe 9.3(a), la cible est achirale, si bien que le même décalage angulaire ϕ_0 agit sur les électrons émis vers l'avant ($p_z > 0$) ou vers l'arrière ($p_z < 0$). Si le champ tourne dans le sens contraire, le décalage angulaire se fera dans le sens opposé, *i.e.* $-\phi_0$, comme schématisé dans le graphe 9.3(e). Considérons maintenant un champ OTC

défini par $\varphi_{\omega/2\omega} = \pi$, soit un champ de forme « C » inversé, associé à un potentiel-vecteur de forme « 8 », comme représenté dans le graphe 9.3(i). Dans l'hémisphère supérieur ($p_y > 0$), le potentiel-vecteur tourne dans le sens trigonométrique, ce qui entraîne un décalage angulaire $+\phi_0$, comme dans le cas d'un champ polarisé circulairement à gauche. Par contre, dans l'hémisphère inférieur, la rotation du champ s'inverse, et la distribution est angulairement décalée de $-\phi_0$. il résulte donc de cette inversion d'héliticité entre deux demi-cycles consécutifs une distribution d'électrons plus symétrique par rapport à $p_x = 0$. En changeant la phase $\varphi_{\omega/2\omega}$ de π à 0, on obtient une distribution de photoélectrons symétrique de la première par rapport à $p_y = 0$, comme cela est visible dans la figure 9.3(m).

Ayant considéré jusqu'à présent un système achiral, intéressons-nous maintenant à un système chiral, en l'occurrence, notre molécule-modèle à comportement asymptotique coulombien. On sait, grâce à nos études précédentes, que la chiralité induit des décalages attoclock différentiels avant/arrière que nous notions $\varphi_0^{f/b}$ dans les chapitres précédents mais que nous noterons ici $\pm\delta\phi_{chiral}$ afin de bien les différencier du décalage isotrope ϕ_0. Soumis à un champ circulaire gauche, les électrons émis vers l'arrière sont alors sujets à un décalage chiral $-\delta\phi_{chiral}$ venant se superposer à ϕ_0, comme cela est schématisé dans le graphe 9.3(b). Les électrons émis vers l'avant, sous l'action de ce même champ, subissent un décalage total $+\delta\phi_{chiral} + \phi_0$, comme on le voit dans le graphe 9.3(c). Le calcul de l'asymétrie $\Delta P^{f/b}(p_x, p_y)$ à p_z fixé donne alors le profil représenté dans la figure 9.3(d). on sait que $\delta\phi_{chiral}$ est une observable chiroptique : elle change de signe si on considère l'autre énantiomère ou si on inverse l'hélicité du champ ionisant. Cependant, et de façon fondamentale, $\delta\phi_{chiral}$ est toujours défini par rapport au sens de rotation du champ. Il est ici utile, comme nous le faisions en reliant $\Delta\varphi_0^{f/b}$ à $\Delta t_0^{f/b}$ dans les chapitres précédent, de relier $\delta\phi_{chiral}$ à un retard (ou une avance) temporel par rapport à l'horloge tournante qu'est le champ. En d'autres termes, les électrons de l'hémisphère arrière apparaissent retardés par rapport au potentiel-vecteur dans la figure 9.3(b) alors que ceux de l'hémisphère avant apparaissent en avance (figure 9.3(c)). Si l'on inverse l'hélicité du champ, les électrons de l'hémisphère arrière doivent apparaître en avance par rapport au potentiel tournant. C'est exactement ce qui est représenté dans la figure 9.3(f). On note alors que dans le référentiel (p_x, p_y) lié au laboratoire, les électrons sont déviés du même angle $-\delta\phi_{chiral}$ qu'ils l'étaient dans le cas d'hélicité opposée. De la même façon, les électrons de l'hémisphère avant sont toujours déviés de $+\delta\phi_{chiral}$ dans le référentiel du laboratoire quelle que soit l'hélicité de la polarisation circulaire (voir graphe 9.3(c) et 9.3(d)). On obtient finalement, une asymétrie $\Delta P^{f/b}(p_x, p_y, p_z)$ à p_z fixé du graphe 9.3(h) qui n'est rien d'autre que l'image miroir négative, par rapport à l'axe de polarisation fondamentale, de l'asymétrie obtenue dans le cas de l'hélicité opposée (fig. 9.3(d)). Bien entendu, si nous considérions l'autre énantiomère, nous obtiendrions une asymétrie opposée en tout point

du plan (p_x, p_y). Quoiqu'il en soit, l'asymétrie est, pour l'énantiomère considérée, toujours positive dans le quadrant supérieur gauche et négative dans le quadrant supérieur droit. Cela nous amène à dire qu'une différentiation énantiomérique est possible si l'on observe l'asymétrie avant/arrière dans les plans (p_x, p_y) parallèles au plan de polarisation, indépendamment de l'hélicité de la radiation ionisante.
Ayant compris l'action des parties isotropes (achirales) et chirales du potentiel sur les déphasages angulaires, ϕ_0 et $\delta\phi_{chiral}$ respectivement, on considère le cas d'un champ OTC avec $\varphi_{\omega/2\omega} = \pi$ dans les figures 9.3(j–l). Dans l'hémisphère arrière, les électrons avec $p_y > 0$ voient un potentiel tournant dans le sens trigonométrique comme en 9.3(b). Aussi ils sont déviés de $\phi_0 - \delta\phi_{chiral}$. Dans ce même hémisphère, les électrons avec $p_y > 0$ sentent un potentiel tournant dans le sens horaire et sont alors déviés de $-\phi_0 - \delta\phi_{chiral}$, sachant que le déphasage chiral est indépendant de l'hélicité, contrairement au déphasage achiral. Dans l'hémisphère avant (figure 9.3(k)), on a $+\phi_0 + \delta\phi_{chiral}$ pour $p_y > 0$ et $-\phi_0 + \delta\phi_{chiral}$ pour $p_y < 0$. Il en résulte l'asymétrie reportée dans le graphe 9.3(l). Changeant la phase $\varphi_{\omega/2\omega}$ de π à 0, on inverse l'hélicité dans les hémisphères $p_y > 0$ et $p_y < 0$, induisant une inversion de ϕ_0 tout en laissant le signe de $\delta\phi_{chiral}$ inchangé dans le référentiel du laboratoire. Comme dans le cas des figures 9.3(d) et 9.3(h), on obtient alors en 9.3(p) une asymétrie miroir négative de celle obtenue pour $\varphi_{\omega/2\omega} = \pi$ par rapport à la direction de focalisation coulombienne. Hormis pour les électrons de faible énergie, ces asymétries sont très semblables, ce qui est dû à l'effet combiné de la focalisation et du déphasage angulaire total induits par le potentiel. Cet effet combiné, ne concernant que des électrons proches de la direction de polarisation fondamentale, est quasiment invariant par rapport à la forme du champ OTC considéré, dans la limite de rapports d'intensités r faibles.

IV Extraction du décalage angulaire chiral

Toute l'analyse précédente est qualitative. En effet, nous n'y avons discuté que de l'asymétrie de rotation qu'a engendré le potentiel chiral. En pratique, il va également produire une asymétrie dans le nombre d'électrons éjectés. L'interférence des électrons directs et indirects va également jouer un rôle, et ces effets vont dépendre de l'énergie cinétique des photoélectrons. Malgré l'omission de toutes ces facteurs dans notre modèle, la comparaison avec un vrai calcul ESDT donne des résultats remarquablement proches, comme cela est illustré dans la figure 9.4. Le graphe 9.4(a) a été obtenu en utilisant la distribution de photoélectrons $P(p_x, p_y, p_z)$ à $p_z = 0.055$ u.a. que l'on a soumis à un décalage chiral de $\pm 0.07°$ pour représenter les électrons asymétriquement déviés vers l'avant et vers l'arrière. ϕ_0 est intrinsèquement encodé dans la distribution et n'a pas à être explicitement déterminé. Le modèle simplifié prédit un peu d'asymétrie au niveau des franges d'interférences du premier pic ATI alors que le calcul ESDT ne montre du signal que le long de la compo-

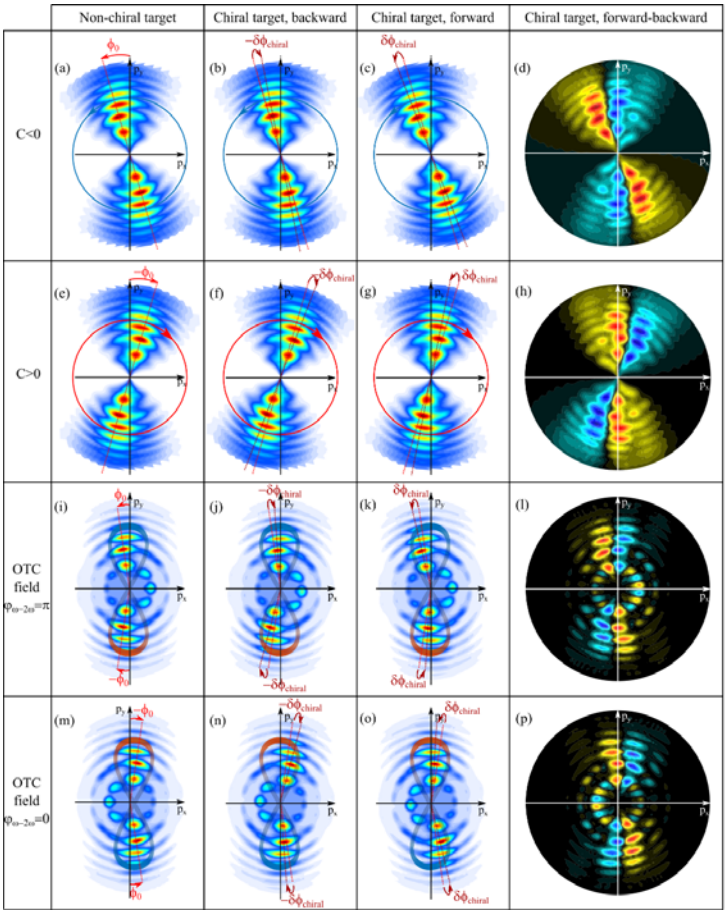


Figure 9.3 – *Influence du décalage angulaire sur la réponse chirale des électrons ayant été focalisés par le potentiel ionique. (a) Représentation schématique de la distribution de moments des photoélectrons dans le plan de polarisation d'un champ circulaire tournant dans le sens trigonométrique. La distribution a subi une rotation ϕ_0 par rapport à l'axe de focalisation coulombienne $\hat{\boldsymbol{y}}$ du fait de la diffusion dans le potentiel. (b, c) Si le potentiel est chiral, la distribution d'électrons éjectés vers l'arrière (b) et l'avant (c) subit un décalage angulaire supplémentaire et opposé $\pm\delta\phi_{chiral}$. (d) Asymétrie obtenue en soustrayant (b) à (c). (e–h) comme (a–d) mais avec un champ tournant dans le sens horaire. (i) Calcul TDSE avec un champ OTC dont la composante principale à une intensité $I_\omega = 5\times10^{13}$ $W.cm^{-2}$, un rapport d'intensités $r = 0.1$ et une phase relative $\varphi_{\omega/2\omega} = \pi$. La forme du potentiel dont la chiralité instantanée est encodée en couleur est également visible. (j) et (k) distributions arrière et avant si la cible est chirale ; la distribution subit une rotation $\pm\delta\phi_{chiral}$ (l). (m–p) comme (i–l) mais avec $\varphi_{\omega/2\omega} = 0$.*

sante des électrons focalisés. Cela conforte la conclusion selon laquelle la chiralité affecte principalement ces électrons indirects qui, du fait de leur localisation, seront sujets à peu d'interférences avec les électrons directs plus localisés. Loin du plan de polarisation où la

focalisation n'opère pas, on retrouve néanmoins ces effets d'interférences, mis en évidence dans le chapitre précédent.

Cette étude démontre que les électrons indirects focalisés par le potentiel subissent également un décalage angulaire du fait de la rotation du champ et que ce décalage va être sensible à la chiralité du potentiel. Le calcul ESDT montre que dans ces conditions, la différence de décalage angulaire entre les électrons éjectés vers l'avant et vers l'arrière est de 0.14°. Cette différence suffit pour engendrer une asymétrie de l'ordre de 1%, ce qui est typique des asymétries chiroptiques en champ fort.

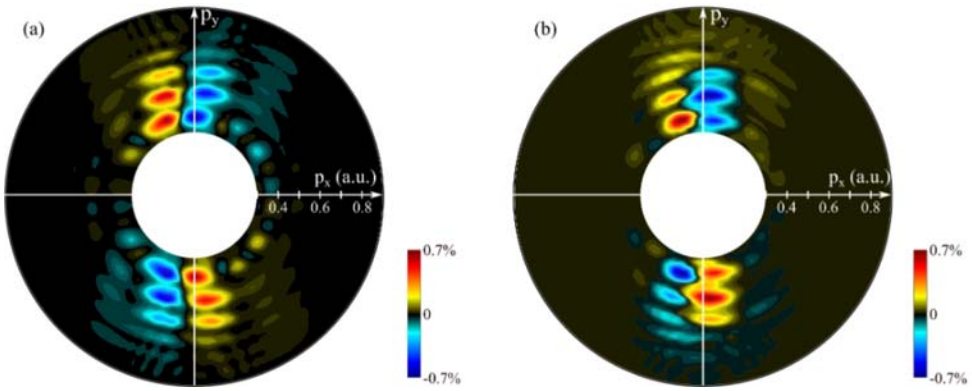


Figure 9.4 – *Asymétrie avant/arrière de la distribution de moments des photoélectrons, obtenue à partir d'un modèle simple prenant en compte la rotation de la distribution induite par la chiralité (a) et par un calcul ESDT complet avec un champ OTC d'intensité* $I_\omega = 5 \times 10^{13}\ W.cm^{-2}$*, de rapport d'intensités* $r = 0.1$ *et de phase relative* $\varphi_{\omega/2\omega} = \pi$*. La partie centrale de la distribution n'est pas montrée afin de mettre en valeur la partie où le potentiel ionique focalise les électrons indirects*

Troisième partie

Conclusions et perspectives

Dans cette thèse, nous avons développé une approche de résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, permettant de simuler les processus non-adiabatiques électroniques lorsqu'une molécule est soumise à une impulsion brève et intense.Notre approche est toutefois restreinte à une géométrie moléculaire figée tout au long de l'interaction – *i.e.*, à des temps relativement courts de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes –, et à des processus de type basiquement monoélectronique sachant que l'approche est basée sur l'approximation du champ moyen. Cette résolution s'appuie sur une décomposition multipolaire du potentiel moléculaire, conduisant à une décomposition des fonctions d'onde moléculaires sur la base des harmoniques sphériques. Les parties radiales de ces fonctions d'onde sont alors obtenues comme des combinaisons linéaires de fonctions de Bessel sphériques confinées dans une boîte hermétique de façon à discrétiser et rendre numériquement accessible (*i. e.* dénombrable) le continuum. Notre approche est principalement contrainte par la tractabilité des calculs sachant que nous n'utilisons que des machines « de bureau », incluant tout de même 84 cœurs de calcul et 128 Go de mémoire vive. De plus, de façon à éviter toute controverse relative à l'interaction biélectronique et à sa description, nous avons introduit un modèle moléculaire chiral, constitué de quatre charges nucléaires fictives dans lesquelles baigne un électron. Tout au long de notre étude, en comparant les résultats de nos simulations avec les résultats expérimentaux, nous avons pu apprécier la pertinence de ce modèle qui nous a permis d'interpréter les résultats des expériences menées au CELIA.

L'objectif essentiel de cette thèse était de comprendre l'influence du potentiel ionique sur la distribution de photoélectrons lors de l'ionisation de molécules chirales ionisées en champ fort. Ce régime d'interaction correspond à une éjection d'électrons se produisant par effet tunnel au travers de la barrière abaissée par le champ, suivie d'un processus de diffusion électronique dans le potentiel. Nous avons commencé par employer un champ bicirculaire bichromatique co-tournant. Cela nous a permis de comprendre qu'en champ fort, l'influence du potentiel pouvait se manifester dès la traversée de la barrière de potentiel avec, dans le cas présent, une asymétrie du nombre de photoélectrons ionisés. De plus, contrairement aux résultats habituels liés au PECD, cette asymétrie grandit avec l'énergie cinétique des photoélectrons. Cette caractéristique s'est révélée commune à toutes les formes de champs utilisées plus avant dans notre étude ; elle peut donc être considérée comme une caractéristique de l'ionisation en champ fort, quelle que soit la forme de ce dernier. Nous avons également vu que la partie à longue portée du potentiel affectait l'angle azimutal d'émission (effet usuellement dénommé déviation attoclock). Ce dernier montre une asymétrie chirale et tend vers zéro lorsque l'on écrante la partie à longue porté du potentiel. Il s'agit donc là d'un effet survenant lors de la diffusion postérieure à l'éjection de l'électron par effet tunnel. Nous avons ensuite inversé le sens de rotation de la composante de seconde harmonique afin d'avoir un champ bicirculaire bichromatique contra-tournant.

Cette configuration permet d'ioniser deux familles d'électrons, dites directe et indirecte, respectivement, trois fois par cycle optique conformément à la symétrie C_3v du champ total. L'approche de champ fort permet d'identifier l'interférence du paquet d'ondes d'onde indirect avec le paquet d'ondes direct ionisé au tiers de cycle suivant. Les motifs d'interférence nous ont donné accès à des informations sur la phase des paquets d'ondes émis. On a pu voir que le potentiel influait également sur ces phases lors de l'ionisation tunnel. Sachant que le régime de champ fort est intéressant car on peut identifier la naissance des électrons éjectés, nous avons drastiquement changé la forme du champ ionisant afin de contrôler la chiralité de l'interaction au moment de l'éjection électronique et de contrôler finement ensuite les interférences d'électrons directs et indirects. Nous avons opté pour un champ bilinéaire bichromatique dont les composantes sont polarisées orthogonalement. La phase relative entre les composantes influe fortement sur les formes du champ et du potentiel-vecteur et induit une chiralité instantanée différenciée de champ variant au sein d'un cycle optique fondamental. En contrôlant cette phase, on a pu influer sur le motif d'interférences et ainsi comprendre par quel biais la chiralité du potentiel était transmise à la distribution de photoélectrons. Quatre empreintes différentes peuvent apparaître : l'amplitude et/ou la phase du paquet d'ondes sortant du tunnel peuvent être affectées par la chiralité de l'interaction survenant sous la barrière, ou la chiralité peut être encodée dans l'amplitude et/ou la phase du paquet d'ondes finalement détecté lors de la diffusion postérieure à l'ionisation tunnel. En construisant un modèle chiral basé sur l'approximation de champ fort, apte à traduire ces quatre combinaisons nous avons vu que suivant la forme du champ considéré, et plus particulièrement de sa chiralité instantanée, le processus le plus efficient pouvait évoluer. Dans certains cas la modulation de l'amplitude lors de la diffusion post-ionisation semble être le processus de transmission de chiralité dominant. Dans d'autres, cela passe par une modulation de la phase lors de la traversée de la barrière de potentiel. Au-delà de ces observations qualitatives, nous avons cherché à quantifier l'apport de chaque processus. Nous avons, pour cela, identifié quatre fonctions de l'espace, asymétriques, construites à partir de la partie avant de la distribution de photoélectrons. Ces fonctions, représentant les quatre processus de transmission, ont pu être utilisées pour décomposer l'asymétrie finale de la distribution de photoélectrons. Cette démarche nous a permis de quantifier la contribution de chaque processus, pour les différents pics ATI, à la transmission de la chiralité du potentiel au paquet d'ondes de photoélectrons. On a alors observé que la transmission se fait toujours de façon efficace au moment de la traversée de la barrière, et affecte aussi bien la phase des paquets d'ondes émis que leur amplitude. On a alors remarqué que si la chiralité du potentiel apparaissait lors de la traversée du tunnel, tout potentiel, même achiral, devrait être à même de laisser aussi son empreinte sur le même processus. Il est alors curieux que cette signature n'ait pas été clairement identifiée auparavant (voir toutefois [Yan 12]). En réalité, cela se

comprend lorsque l'on réalise que les observables inhérentes au champ fort sont relatives à des processus secondaires, impliquant des étapes supplémentaires à l'ionisation initiale et complexifiant l'analyse (telle la génération d'harmoniques d'ordre élevé). En ce sens, notre étude d'observables primordiales chiroptiques est essentielle car l'asymétrie qu'elles présentent est une signature non ambiguë du potentiel. Cette signature est extrapolée de façon à affirmer que malgré son intensité, un champ fort n'oblitère pas l'effet du potentiel ionique, contrairement à ce que suppose bon nombre de descriptions classiques et semi-classiques. Finalement, on s'est intéressé à l'influence du potentiel sur la dynamique des photoélectrons indirects, et plus particulièrement à celle de ceux s'éloignant le plus de l'ion et subissant le mécanisme dit de focalisation coulombienne. Ces électrons jouent un rôle prépondérant dans de nombreux processus secondaires de l'interaction en champ fort (comme la génération d'harmoniques d'ordre élevé ou l'ionisation double séquentielle). Il apparaît alors que bien que principalement guidés par la composante fondamentale, polarisée linéairement, du champ, ces électrons montrent une sensibilité exacerbée à la chiralité de l'interaction. Il est apparu que cette extrême sensibilité est due au décalage chiral « attoclock » induit par le potentiel lors de la diffusion de l'électron dans le potentiel de la cible, s'exprimant plus particulièrement lors du retour de l'électron vers le cœur ionique.

Cette dernière observation nous conduit à une perspective naturelle du travail présenté dans ce manuscrit. En effet, tout au long de ce dernier, nous avons focalisé notre attention sur des électrons de « basse » énergie, éléments des premiers pics ATI. Or, il est bien connu que les électrons indirects peuvent être sujets à un processus de rétro-diffusion sur le cœur ionique, qui, assisté par l'impulsion laser, peut conduire à l'émission d'électrons très énergétiques, atteignant $\sim 10U_P$ [Paulus 94]. La longueur d'onde de de Broglie associée à de tels électrons est proche des longueurs des liaisons moléculaires standards. Aussi est apparu le mécanisme d'auto-diffraction [Rozen 21] où les propres électrons éjectés de la cible peuvent, lors de leur retour, imager la structure ionique par diffraction. Les expérimentateurs du CELIA ont récemment observé la production d'électrons très énergétiques issus de la rétro-diffusion. Des simulations devront être menées dans un futur proche de façon à analyser, et guider, les prochaines expériences d'auto-diffraction chirale.
Cependant, guider de futures expériences visant à caractériser des cibles chirales existantes nécessite un développement de notre approche spectrale, uniquement appliquée jusqu'à présent à notre modèle fictif et des systèmes atomiques. Cela constitue une deuxième perspective en soi. Tous les outils sont en place, et ont d'ailleurs été appliqués à une modélisation classique de l'ionisation de CO_2 [Uzan 20a] non présentée dans cette thèse par souci de cohérence et de concision. Toutefois, dans le monde quantique, il faudra procéder à la résolution itérative de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, comme dicté par l'approche auto-cohérente du champ moyen. Si cela ne constitue pas formellement un

blocage, on réalise tout de même, en amont, l'effort numérique qu'il faudra fournir en termes de temps de calcul.

Aussi, nous avons mentionné au cours de cette thèse que l'interaction chirale sous-tend un courant électronique hélicoïdal sondant la cible. Il a d'ailleurs été évoqué, aux moyens de calculs classiques de type CTMC (pour Classical Trajectory Monte Carlo) impliquant des trajectoires électroniques classiques, que l'asymétrie chirale en champ fort naît, ou peut naître, avant que l'électron ne franchisse la barrière [Beaulieu 16]. Cette description classique d'un effet tunnel non-adiabatique devrait cependant être confortée par une description de processus en termes de trajectoires quantiques, et étendue au domaine purement adiabatique. En effet toute description de mécanismes, basée sur l'utilisation de trajectoires, facilite notre compréhension intuitive de la dynamique, et n'ait pas biaisée pour autant que les effets quantiques soient inclus [Botheron 10, Botheron 09]. Les calculs ESDT entrepris dans cette thèse peuvent être utilisés à cet escient, tout comme Botheron et Pons l'ont fait pour interpréter les oscillations de Stueckelberg dans les collisions ion-atome [Botheron 11]. Cependant, il faut ici considérer l'orientation aléatoire de la cible moléculaire, ce qui rend, une fois encore, l'implémentation numérique de la méthode des trajectoires bohmiennes plutôt lourde.

Finalement, nous pourrions évoquer l'extrapolation de notre approche à des traitements multiélectroniques et/ou incluant les degrés de liberté nucléaires. Il nous semble cependant que cela est présomptueux étant donné le stade de développement de notre approche, qu'on ne saurait comparer aux formidables travaux qui ont cours depuis des années, voire des décennies [Lysaght 09, Majety 17].

Quatrième partie

Annexe : Convergence des calculs ESDT

Dans ce chapitre, nous nous attachons à montrer que les résultats des calculs ESDT utilisés dans les études précédentes sont convergés. Etant données les ressources informatiques dont nous disposons (4 machines de 128 Go de RAM et 80 cœurs), nous étudions la dynamique électronique en nous limitant à une boîte sphérique de rayon $r_{max} = 200$ u.a. Pour la tractabilité des calculs nous devons nous limiter à une base finie dont le nombre d'éléments dépend des paramètres k_{max}, l_{max}, ε_{max}. Dans les calculs où le système ionisé est la molécule-modèle chirale (n'admettant aucune symétrie), la puissance de nos machines nous impose les valeurs maximales que peuvent prendre ces paramètres à savoir, $l_{max} = 14$, $k_{max} = 7$ et $\varepsilon_{max} = 2$. Le nombre d'onde maximal k_{max} employé influera principalement sur la précision des états propres de la molécule non perturbée. Cette convergence à été montrée dans le corps principal 5.2. Comme précisé dans le texte principal de cette thèse, l_{max} va déterminer l'intensité maximale que nous pouvons utiliser dans nos simulations pour une forme de champ donnée. C'est cette convergence que nous montrons ici. Nous l'évaluerons en étudiant les contributions C_l (voir eq. I. 3) de chaque moment cinétique dans la distribution finale de photoélectrons. Une contribution de $l_{max} = 14$ trop élevée indique un calcul non convergé. En effet cela laisse supposer que la partie négligée, celle décrite avec des fonctions de Bessel sphériques de moment $l > 14$, joue un rôle significatif.
Pour évaluer la convergence, nous commencerons par étudier l'évolution des contributions des différents moments cinétiques avec l'intensité du champ dans le cas de l'ionisation de la molécule-modèle. Une fois l'intensité maximale pour laquelle notre calcul nous paraît convergé identifiée, nous appliquerons cette intensité à un atome de même potentiel d'ionisation I_P et d'état fondamental de type s ($l = 0$). Le fait d'utiliser l'atome va nous permettre d'accroître le moment maximum l_{max} jusqu'à 20. En effet, du fait de la symétrie sphérique de l'atome, tous les moments orbitaux de nombre quantique $l + m$ impair ont une contribution nulle dans le cas d'impulsions composées de champs polarisés circulairement. On peut donc les retirer de la base. A l_{max} constant, on a donc à peu près deux fois moins d'éléments dans la base atomique que dans la base moléculaire. La constatation d'un calcul convergé à $l_{max} = 14$ pour l'atome (en le comparant avec le même calcul fait utilisant $l_{max} = 20$) nous servira de validation pour notre calcul moléculaire à $l_{max} = 14$. Cette procédure n'est pas appliquée dans le cas de champs OTC où la restriction de la base n'est pas possible.

Il nous faudra ensuite vérifier la convergence du calcul avec le nombre d'orientations, N_{orient}, employé dans la somme 5.85. Ce nombre découle des intervalles choisis pour décrire les trois angles d'Euler. Nous réaliserons le calcul en faisant varier les intervalles $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$ et donc N_{orient} qui en découle.

V Ionisation induite par un champ bi-circulaire bi-chromatique co-tournant

Nous résolvons ici l'ESDT pour notre molécule chirale fictive pour un champ dont la composante principale a une intensité de $I_\omega = 1$, 2 ou 3×10^{13} W.cm^{-2}. Les résultats sont présentés dans la figure 9.5(a). L'histogramme indique la contribution C_l de chaque moment cinétique à la distribution de photoélectrons moléculaires tandis que les courbes noire et rouge correspondent à l'ionisation d'un atome de même potentiel d'ionisation pour une intensité de 2×10^{13} W.cm^{-2}, variant l_{max} de 14 à 25. Dans le cas moléculaire, pour $I_\omega = 3 \times 10^{13}$ W.cm^{-2} la contribution maximale est atteinte pour $l = 12$. La contribution de $l = 14$ est encore de 2.5% et la contribution des moments supérieurs à 14 pose donc question. Pour $I_\omega = 2 \times 10^{13}$ W.cm^{-2} la contribution de $l = 14$ n'est plus que de 1.0% et la décroissance est régulière depuis $l = 9$. On peut donc estimer que la contribution des moments supérieurs à 14 est négligeable. A intensité constante, les contributions sont relativement proches pour la molécule et l'atome. Le maximum est atteint pour le même l, et plus on croît en l plus les résultats convergent. On en déduit que l'impact de l'utilisation d'une borne supérieure en l sur la distribution de photoélectrons sera similaire pour l'atome et la molécule et qu'en observant la convergence de la distribution des photoélectrons de l'atome pour $l_{max} = 14$, on en déduira celle de la molécule. Les distributions de photoélectrons dans le plan de polarisation de l'atome pour $l_{max} = 14$ et $l_{max} = 25$ sont visibles respectivement en (b) et (c). Elles sont quasiment indiscernables, ce qui nous confirme la convergence du calcul atomique, et donc moléculaire, pour $l_{max} = 14$.
Pour évaluer la convergence du calcul avec le nombre d'orientations moléculaires utilisé pour simuler l'orientation aléatoire de l'échantillon, nous réalisons le calcul pour ($\Delta\alpha = \Delta\gamma = \frac{\pi}{4}$, $\Delta\beta = \frac{\pi}{3}$), ($\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = \frac{\pi}{4}$) et ($\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = \frac{\pi}{5}$). Les résultats sont visibles sur la figure 9.6. Nous conserverons le nombre d'orientation le plus important, obtenu suivant ($\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = \frac{\pi}{5}$) car nous l'estimons convergé, les différences avec les données obtenues avec ($\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = \frac{\pi}{4}$) étant négligeables.

VI Ionisation induite par un champ bi-circulaire bi-chromatique contra-tournant

Nous adoptons la même démarche pour le champ contra-tournant. Ici nous présentons la contribution de chaque moment cinétique pour des intensités de la composante principale allant de 2 à 4×10^{13} W.cm^{-2}. Les résultats sont visibles sur la figure 9.7. Pour $I_\omega = 4 \times 10^{13}$ W.cm^{-2}, la contribution de $l = 14$ est encore de 2.96% et on observe un maximum local en $l = 12$. Ne pouvant savoir si ce minimum découle de contributions C_l avec

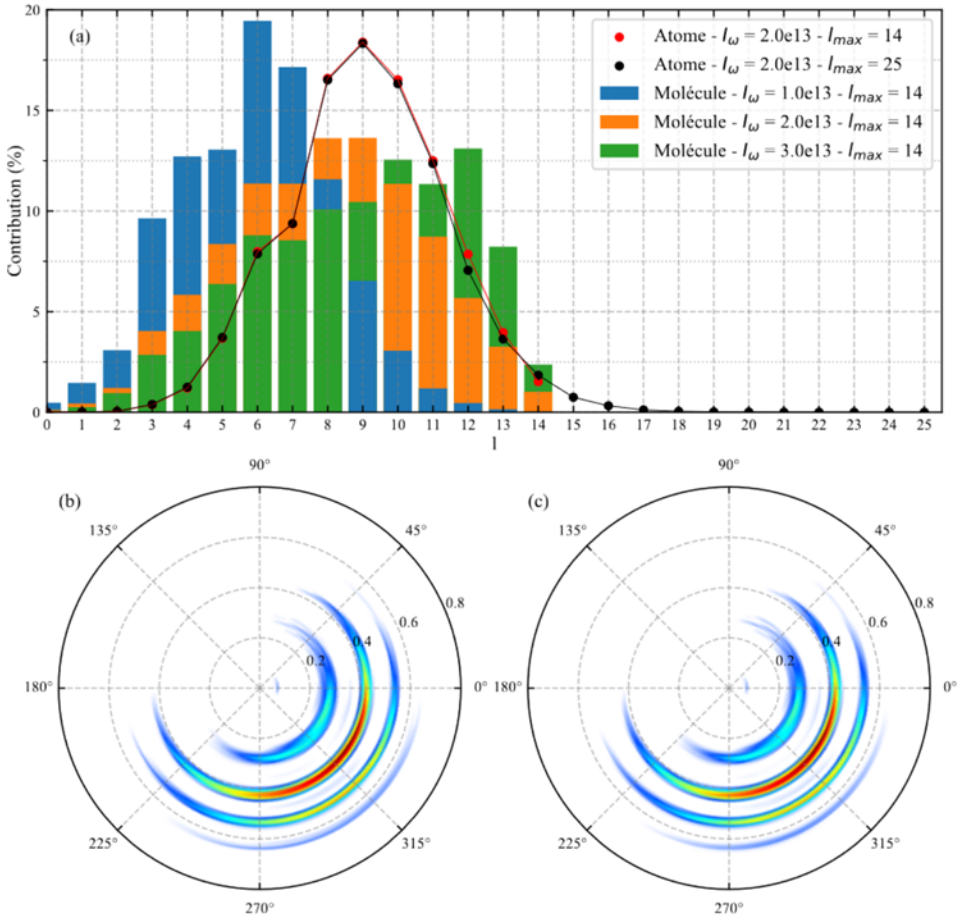


Figure 9.5 – *Convergence en intensité du calcul ESDT simulant l'ionisation de la molécule-modèle par un champ bicirculaire, bichromatique, co-tournant de rapport* $r = 0.1$. *(a) Contribution des moments dans la fonction d'onde ionisée à la fin de l'impulsion pour la molécule (histogramme) pour des intensité de la composantes principales* $I_\omega = 1, 2$ *ou* 3×10^{13} $W.cm^{-2}$ *et pour l'atome (courbe) pour une intensité* $I_\omega = 2 \times 10^{13} W.cm^{-2}$ *et un* $l_{max} = 14$ *ou* 25. *(b) Coupe dans le plan de polarisation de la distribution du moment des photoélectrons à la fin de l'impulsion lors de l'ionisation de l'atome par un champ BIBICO d'intensité* $I_\omega = 2 \times 10^{13} W.cm^{-2}$, *de rapport* $r = 0.1$ *et de moment cinétique maximal* $l_{max} = 14$. *(c) comme (b) mais avec* $l_{max} = 25$.

$l > 12$ non convergées, nous considérons ce calcul comme non convergé. Pour $I_\omega = 3 \times 10^{13}$ W.cm^{-2}, la contribution de $l = 14$ n'est plus que de 1.18% et la décroissance est ininterrompue depuis $l = 6$. Cela nous conforte dans l'idée que la contribution des l supérieurs à 14 est négligeable. Comme précédemment, on va se servir de la convergence du calcul atomique pour justifier celle du calcul moléculaire. On montre donc, dans la figure

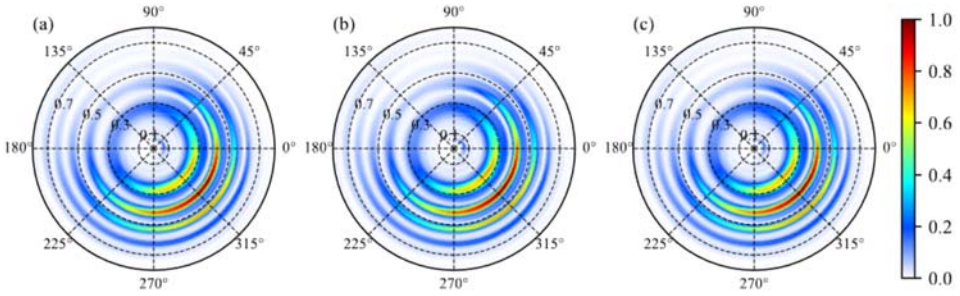


Figure 9.6 – *Distribution de photoélectrons dans le plan de polarisation obtenue par l'ionisation de la molécule-modèle avec un champ bicirculaire, bichromatique, co-tournant d'intensité* $I_\omega = 2 \times 10^{13}$ *W.cm*$^{-2}$*, de rapport* $r = 0.1$ *et de moment cinétique maximum* $l_{max} = 14$*, pour 120 orientations* $\Delta\alpha = \Delta\gamma = \frac{\pi}{4}$, $\Delta\beta = \frac{\pi}{3}$ *(a), pour 208 orientations* $\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = \frac{\pi}{4}$ *(b) et pour 420 orientations* $\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = \frac{\pi}{5}$ *(c).*

9.7, la contribution de chaque l dans le cas d'un atome (de même I_P que notre molécule) pour $l_{max} = 14$ et $l_{max} = 25$. Il existe des différences importantes entre le cas atomique et le cas moléculaire pour $l = 3$ et $l = 4$, qui proviennent de la structure moléculaire initiale (s'étendant sur des $l \neq 0$ alors que $l = 0$ dans le cas atomique) se reflétant sur les distributions C_l atteintes lors de l'ionisation. On obtient cependant une convergence pour les l plus élevés, ce qui nous fait dire que l'on peut déduire, de ce que l'on observe dans le cas atomique avec $l_{max} = 25$, ce qui se passerait avec $l_{max} = 25$ dans le cas moléculaire. Les contributions C_l avec $l > 14$ étant négligeables dans le cas atomique, on considère que le calcul moléculaire avec $l_{max} = 14$ est convergé. Pour l'atome les distributions de photoélectrons obtenues avec $l_{max} = 14$ et $l_{max} = 25$ sont extrêmement proches, ce qui conforte l'idée que le calcul moléculaire est convergé pour $I_\omega = 3 \times 10^{13}$ W.cm^{-2} avec un $l_{max} = 14$.

Quand au nombre d'orientations moléculaires introduites, on compare dans la figure 9.8 les résultats de calcul avec ($\Delta\alpha = \Delta\gamma = \frac{\pi}{4}$, $\Delta\beta = \frac{\pi}{3}$) et ($\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = \frac{\pi}{4}$). La similitude des distributions de photoélectrons illustre bien la convergence (atteinte) des calculs.

VII Ionisation induite par un champ bilinéaire bichromatique orthogonal

On s'intéresse finalement aux calculs utilisant un champ bilinéaire, bichromatique dont les composantes sont orthogonales. On montre dans la figure 9.9, qu'à l'intensité choisie, $I_\omega = 5 \times 10^{13}$ W.cm^{-2}, et de rapport $r = 0.1$, la contribution de $l = 14$. est de 1.9% et que

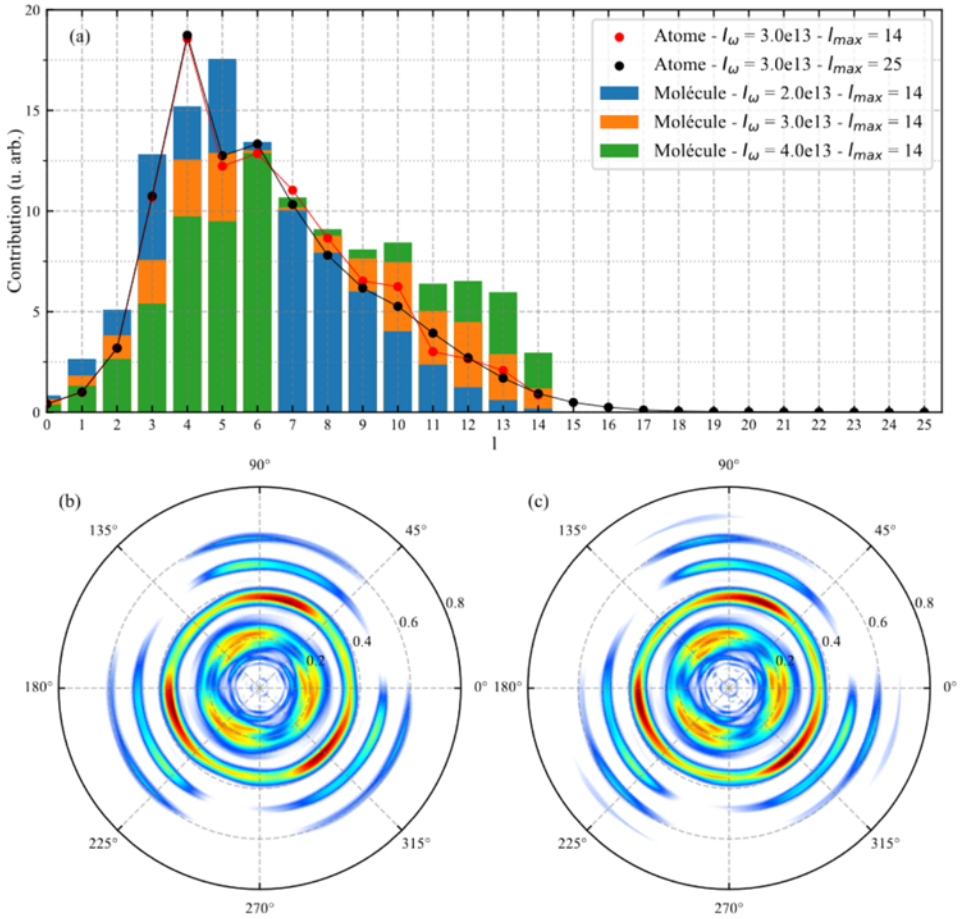


Figure 9.7 – *Convergence du calcul ESDT simulant l'ionisation de la molécule-modèle avec un champ bicirculaire, bichromatique contra-tournant d'intensité* $I_\omega = 3 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ *et de rapport* $r = 0.1$. *(a) Contribution de chaque moment cinétique dans la décomposition de la partie ionisée de la fonction d'onde à la fin de l'impulsion pour différentes intensités dans la molécule et dans l'atome (où* l_{max} *est augmenté de 14 à 25). (b) Distribution de photoélectrons dans le plan de polarisation associée à l'ionisation de l'atome par un champ d'intensité* $I_\omega = 3 \times 10^{13}$ $W.cm^{-2}$ *et rapport* $r = 0.1$ *correspondante à un calcul avec* $l_{max} = 14$, *(c) Même chose que (b) mais avec* $l_{max} = 25$

le dernier maximum local de la suite C_l est atteint en $l = 9$. Cela indique la convergence du calcul même si la décroissance de C_l avec $l > 10$ n'est pas rapide.

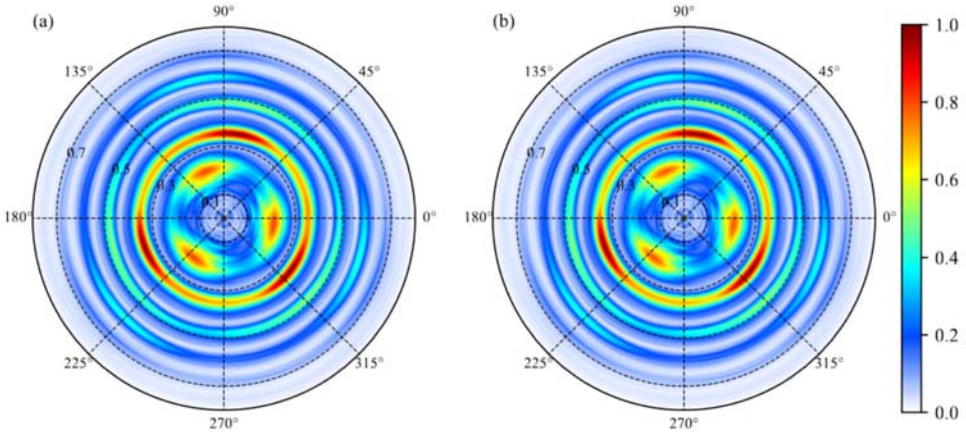


Figure 9.8 – *(a) : Distribution de photoélectrons dans le plan de polarisation obtenue pour l'ionisation de la molécule-modèle avec un champ bicirculaire, bichromatique, contra-tournant d'intensité* $I_\omega = 2 \times 10^{13}$ Wcm^{-2} *et de rapport* $r = 0.1$ *associée à un calcul avec* $l_{max} = 14$ *et* $(\Delta\alpha = \Delta\gamma = \frac{\pi}{4}, \Delta\beta = \frac{\pi}{3})$ *(b) : Distribution résultante d'un calcul avec* $(\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = \frac{\pi}{4})$.

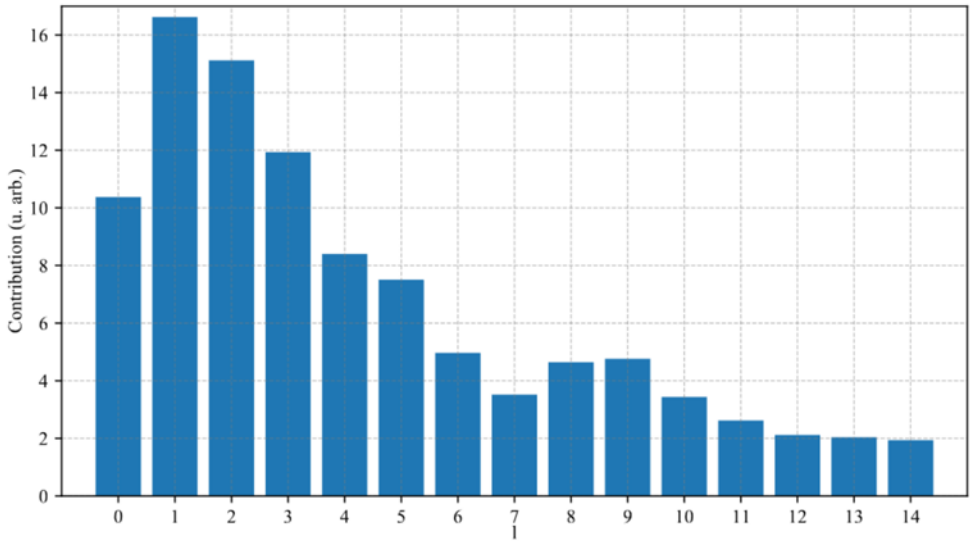


Figure 9.9 – *Convergence du calcul ESDT simulant l'ionisation de la molécule-modèle avec un champ bilinéaire, bichromatique dont les composantes sont orthogonales. Contribution des différents* C_l *dans la distribution de photoélectrons à la fin de l'impulsion.*

Bibliographie

[Abramowitz 64] Milton Abramowitz & Irene A. Stegun. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. ninth Dover printing, tenth GPO printing, New-York City, 1964. [Cited on page 42.]

[Agostini 79] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite & N. K. Rahman. *Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms.* Physical Review Letters, vol. 42, no. 17, pages 1127–1130, April 1979. [Cited on pages 5 and 26.]

[Amini 19] Kasra Amini, Michele Sclafani, Tobias Steinle, Anh-Thu Le, Aurelien Sanchez, Carolin Müller, Johannes Steinmetzer, Lun Yue, José Ramón Martínez Saavedra, Michaël Hemmer, Maciej Lewenstein, Robert Moshammer, Thomas Pfeifer, Michael G. Pullen, Joachim Ullrich, Benjamin Wolter, Robert Moszynski, F. Javier García de Abajo, C. D. Lin, Stefanie Gräfe & Jens Biegert. *Imaging the Renner–Teller Effect Using Laser-Induced Electron Diffraction.* Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 116, no. 17, pages 8173–8177, April 2019. [Cited on page 102.]

[Arbó 06a] D. G. Arbó, S. Yoshida, E. Persson, K. I. Dimitriou & J. Burgdörfer. *Interference Oscillations in the Angular Distribution of Laser-Ionized Electrons near Ionization Threshold.* Physical Review Letters, vol. 96, no. 14, page 143003, April 2006. [Cited on page 68.]

[Arbó 06b] Diego G. Arbó, Emil Persson & Joachim Burgdörfer. *Time Double-Slit Interferences in Strong-Field Tunne-*

ling Ionization. Physical Review A, vol. 74, no. 6, page 063407, December 2006. [Cited on page 20.]

[Azoury 19] Doron Azoury, Omer Kneller, Shaked Rozen, Barry D. Bruner, Alex Clergerie, Yann Mairesse, Baptiste Fabre, Bernard Pons, Nirit Dudovich & Michael Krüger. *Electronic Wavefunctions Probed by All-Optical Attosecond Interferometry*. Nature Photonics, vol. 13, no. 1, pages 54–59, January 2019. [Cited on page 37.]

[Bauch 14] S. Bauch, L. K. Sørensen & L. B. Madsen. *Time-Dependent Generalized-Active-Space Configuration-Interaction Approach to Photoionization Dynamics of Atoms and Molecules*. Physical Review A, vol. 90, no. 6, page 062508, December 2014. [Cited on page 30.]

[Beaulieu 16] S Beaulieu, A Ferré, R Géneaux, R Canonge, D Descamps, B Fabre, N Fedorov, F Légaré, S Petit, T Ruchon, V Blanchet, Y Mairesse & B Pons. *Universality of Photoelectron Circular Dichroism in the Photoionization of Chiral Molecules*. New Journal of Physics, vol. 18, no. 10, page 102002, October 2016. [Cited on pages 9, 67, 79, 98, and 134.]

[Beaulieu 18] S. Beaulieu, A. Comby, D. Descamps, B. Fabre, G. A. Garcia, R. Géneaux, A. G. Harvey, F. Légaré, Z. Mašín, L. Nahon, A. F. Ordonez, S. Petit, B. Pons, Y. Mairesse, O. Smirnova & V. Blanchet. *Photoexcitation Circular Dichroism in Chiral Molecules*. Nature Physics, vol. 14, no. 5, pages 484–489, May 2018. [Cited on pages 7 and 117.]

[Bethe 57] Hans A. Bethe & Edwin E. Salpeter. Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1957. [Cited on page 57.]

[Blaga 09] C. I. Blaga, F. Catoire, P. Colosimo, G. G. Paulus, H. G. Muller, P. Agostini & L. F. DiMauro. *Strong-Field Photoionization Revisited*. Nature Physics, vol. 5, no. 5, pages 335–338, May 2009. [Cited on pages 27 and 68.]

[Boge 13] R. Boge, C. Cirelli, A. S. Landsman, S. Heuser, A. Ludwig, J. Maurer, M. Weger, L. Gallmann & U. Keller. *Probing Nonadiabatic Effects in Strong-Field Tunnel Ionization.* Physical Review Letters, vol. 111, no. 10, page 103003, September 2013. [Cited on page 68.]

[Botheron 09] P. Botheron & B. Pons. *One-Electron Atom in a Strong and Short Laser Pulse : Comparison of Classical and Quantum Descriptions.* Physical Review A, vol. 80, no. 2, page 023402, August 2009. [Cited on page 134.]

[Botheron 10] P. Botheron. *Approches Classique, Quantique et Bohmienne de La Dynamique Électronique de Systèmes Atomiques En Champ Fort.* PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2010. [Cited on page 134.]

[Botheron 11] P. Botheron & B. Pons. *Classical Interpretation of Probability Oscillations in Low-Energy Atomic Collisions.* Physical Review A, vol. 83, no. 6, page 062704, June 2011. [Cited on page 134.]

[Böwering 01] N. Böwering, T. Lischke, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil & U. Heinzmann. *Asymmetry in Photoelectron Emission from Chiral Molecules Induced by Circularly Polarized Light.* Physical Review Letters, vol. 86, no. 7, pages 1187–1190, February 2001. [Cited on page 4.]

[Bransden 03] B. H. Bransden & C. J. Joachain. Physics of Atoms and Molecules. Pearson Education, 2003. [Cited on pages 15, 32, 53, and 59.]

[Brosolo 92] M. Brosolo & P. Decleva. *Variational Approach to Continuum Orbitals in a Spline Basis : An Application to H2+ Photoionization.* Chemical Physics, vol. 159, no. 2, pages 185–196, January 1992. [Cited on pages 36, 39, and 41.]

[Caillat 05] J. Caillat, J. Zanghellini, M. Kitzler, O. Koch, W. Kreuzer & A. Scrinzi. *Correlated Multielectron Systems in Strong Laser Fields : A Multiconfiguration Time-Dependent Hartree-Fock Approach.* Physical Review A, vol. 71, no. 1, page 012712, January 2005. [Cited on page 30.]

[Camus 17] Nicolas Camus, Enderalp Yakaboylu, Lutz Fechner, Michael Klaiber, Martin Laux, Yonghao Mi, Karen Z. Hatsagortsyan, Thomas Pfeifer, Christoph H. Keitel & Robert Moshammer. *Experimental Evidence for Quantum Tunneling Time*. Physical Review Letters, vol. 119, no. 2, page 023201, July 2017. [Cited on page 68.]

[Chen 06] Zhangjin Chen, Toru Morishita, Anh-Thu Le, M. Wickenhauser, X. M. Tong & C. D. Lin. *Analysis of Two-Dimensional Photoelectron Momentum Spectra and the Effect of the Long-Range Coulomb Potential in Single Ionization of Atoms by Intense Lasers*. Physical Review A, vol. 74, no. 5, page 053405, November 2006. [Cited on page 68.]

[Cireasa 15] R. Cireasa, A. E. Boguslavskiy, B. Pons, M. C. H. Wong, D. Descamps, S. Petit, H. Ruf, N. Thiré, A. Ferré, J. Suarez, J. Higuet, B. E. Schmidt, A. F. Alharbi, F. Légaré, V. Blanchet, B. Fabre, S. Patchkovskii, O. Smirnova, Y. Mairesse & V. R. Bhardwaj. *Probing Molecular Chirality on a Sub-Femtosecond Timescale*. Nature Physics, vol. 11, no. 8, pages 654–658, August 2015. [Cited on page 32.]

[Cloux 15] F. Cloux, B. Fabre & B. Pons. *Semiclassical Description of High-Order-Harmonic Spectroscopy of the Cooper Minimum in Krypton*. Physical Review A, vol. 91, no. 2, page 023415, February 2015. [Cited on page 32.]

[Cohen-Tannoudji 73] Cohen-Tannoudji. Mécanique quantique . tome i-ii / claude cohen-tannoudji, bernard diu, franck laloe. Enseignement des sciences. Hermann, Paris, [2e] ed. rev., corr. et augm. d'une bibliogr. étendue edition, 1980, 1973. [Cited on pages 28, 36, and 58.]

[Comby 18] A. Comby, E. Bloch, C. M. M. Bond, D. Descamps, J. Miles, S. Petit, S. Rozen, J. B. Greenwood, V. Blanchet & Y. Mairesse. *Real-Time Determination of Enantiomeric and Isomeric Content Using Photoelectron Elliptical Dichroism*. Nature Communications, vol. 9, no. 1, page 5212, December 2018. [Cited on pages 7, 8, and 52.]

[Comtois 05] D Comtois, D Zeidler, H Pépin, J C Kieffer, D M Villeneuve & P B Corkum. *Observation of Coulomb Focusing in Tunnelling Ionization of Noble Gases*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 38, no. 12, pages 1923–1933, June 2005. [Cited on page 122.]

[Corkum 93] P. B. Corkum. *Plasma Perspective on Strong Field Multiphoton Ionization*. Physical Review Letters, vol. 71, no. 13, pages 1994–1997, September 1993. [Cited on pages 19 and 67.]

[Cormier 97] E Cormier & P Lambropoulos. *Effect of a Strong Dressing Field on the Polarizability of Atomic Helium at Harmonic Frequencies*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 30, no. 14, pages 3095–3106, July 1997. [Cited on page 59.]

[Demekhin 11] Ph. V. Demekhin, A. Ehresmann & V. L. Sukhorukov. *Single Center Method : A Computational Tool for Ionization and Electronic Excitation Studies of Molecules*. The Journal of Chemical Physics, vol. 134, no. 2, page 024113, January 2011. [Cited on pages 32, 36, 39, and 59.]

[Demekhin 18] Philipp V. Demekhin, Anton N. Artemyev, Alexander Kastner & Thomas Baumert. *Photoelectron Circular Dichroism with Two Overlapping Laser Pulses of Carrier Frequencies ω and 2 ω Linearly Polarized in Two Mutually Orthogonal Directions*. Physical Review Letters, vol. 121, no. 25, page 253201, December 2018. [Cited on page 103.]

[Dill 74] Dan Dill & J. L. Dehmer. *Electron-molecule Scattering and Molecular Photoionization Using the Multiple-scattering Method*. The Journal of Chemical Physics, vol. 61, no. 2, pages 692–699, July 1974. [Cited on page 40.]

[Dreissigacker 14] Ingo Dreissigacker & Manfred Lein. *Photoelectron Circular Dichroism of Chiral Molecules Studied with a Continuum-State-Corrected Strong-Field Approximation*.

Physical Review A, vol. 89, no. 5, page 053406, May 2014. [Cited on page 27.]

[Eckart 18] Sebastian Eckart, Maksim Kunitski, Martin Richter, Alexander Hartung, Jonas Rist, Florian Trinter, Kilian Fehre, Nikolai Schlott, Kevin Henrichs, Lothar Ph. H. Schmidt, Till Jahnke, Markus Schöffler, Kunlong Liu, Ingo Barth, Jivesh Kaushal, Felipe Morales, Misha Ivanov, Olga Smirnova & Reinhard Dörner. *Ultrafast Preparation and Detection of Ring Currents in Single Atoms.* Nature Physics, vol. 14, no. 7, pages 701–704, July 2018. [Cited on page 117.]

[Eckle 08a] P. Eckle, A. N. Pfeiffer, C. Cirelli, A. Staudte, R. Dorner, H. G. Muller, M. Buttiker & U. Keller. *Attosecond Ionization and Tunneling Delay Time Measurements in Helium.* Science, vol. 322, no. 5907, pages 1525–1529, December 2008. [Cited on page 68.]

[Eckle 08b] Petrissa Eckle, Mathias Smolarski, Philip Schlup, Jens Biegert, André Staudte, Markus Schöffler, Harm G. Muller, Reinhard Dörner & Ursula Keller. *Attosecond Angular Streaking.* Nature Physics, vol. 4, no. 7, pages 565–570, July 2008. [Cited on page 68.]

[Fano 85] U. Fano. *Propensity Rules : An Analytical Approach.* Physical Review A, vol. 32, no. 1, pages 617–618, July 1985. [Cited on page 51.]

[Fehre 19] K. Fehre, S. Eckart, M. Kunitski, C. Janke, D. Trabert, J. Rist, M. Weller, A. Hartung, M. Pitzer, L. Ph. H. Schmidt, T. Jahnke, R. Dörner & M. S. Schöffler. *Angular Streaking in Strong Field Ionization of Chiral Molecules.* Physical Review Research, vol. 1, no. 3, page 033045, October 2019. [Cited on page 67.]

[Fennel 10] Th. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh & E. Suraud. *Laser-Driven Nonlinear Cluster Dynamics.* Reviews of Modern Physics, vol. 82, no. 2, pages 1793–1842, June 2010. [Cited on page 31.]

[Ferré 15] A. Ferré, C. Handschin, M. Dumergue, F. Burgy, A. Comby, D. Descamps, B. Fabre, G. A. Garcia, R. Géneaux, L. Merceron, E. Mével, L. Nahon, S. Petit, B. Pons, D. Staedter, S. Weber, T. Ruchon, V. Blanchet & Y. Mairesse. *A Table-Top Ultrashort Light Source in the Extreme Ultraviolet for Circular Dichroism Experiments*. Nature Photonics, vol. 9, no. 2, pages 93–98, February 2015. [Cited on page 5.]

[Figueira de Morisson Faria 20] C Figueira de Morisson Faria & A S Maxwell. *It Is All about Phases : Ultrafast Holographic Photoelectron Imaging*. Reports on Progress in Physics, vol. 83, no. 3, page 034401, March 2020. [Cited on page 101.]

[Garcia 13] Gustavo A. Garcia, Laurent Nahon, Steven Daly & Ivan Powis. *Vibrationally Induced Inversion of Photoelectron Forward-Backward Asymmetry in Chiral Molecule Photoionization by Circularly Polarized Light*. Nature Communications, vol. 4, no. 1, page 2132, October 2013. [Cited on pages 5 and 6.]

[Goetz 19] R. Esteban Goetz, Christiane P. Koch & Loren Greenman. *Perfect Control of Photoelectron Anisotropy for Randomly Oriented Ensembles of Molecules by XUV REMPI and Polarization Shaping*. The Journal of Chemical Physics, vol. 151, no. 7, page 074106, August 2019. [Cited on page 7.]

[Goldstein 80] Herbert Goldstein. Classical mechanics. Addison-Wesley, 1980. [Cited on pages 53 and 54.]

[González-Castrillo 12] Alberto González-Castrillo, Alicia Palacios, Henri Bachau & Fernando Martín. *Clocking Ultrafast Wave Packet Dynamics in Molecules through UV-Induced Symmetry Breaking*. Physical Review Letters, vol. 108, no. 6, page 063009, February 2012. [Cited on page 29.]

[Han 17] Meng Han, Peipei Ge, Yun Shao, Ming-Ming Liu, Yongkai Deng, Chengyin Wu, Qihuang Gong & Yunquan Liu. *Revealing the Sub-Barrier Phase Using a Spatiotemporal Interferometer with Orthogonal Two-Color La-*

ser Fields of Comparable Intensity. Physical Review Letters, vol. 119, no. 7, page 073201, August 2017. [Cited on page 116.]

[Heather 91] Robert W. Heather. *An Asymptotic Wavefunction Splitting Procedure for Propagating Spatially Extended Wavefunctions : Application to Intense Field Photodissociation of H+2*. Computer Physics Communications, vol. 63, no. 1-3, pages 446–459, February 1991. [Cited on page 80.]

[Hochstuhl 11] David Hochstuhl & Michael Bonitz. *Two-Photon Ionization of Helium Studied with the Multiconfigurational Time-Dependent Hartree–Fock Method*. The Journal of Chemical Physics, vol. 134, no. 8, page 084106, February 2011. [Cited on page 30.]

[Hochstuhl 12] David Hochstuhl & Michael Bonitz. *Time-Dependent Restricted-Active-Space Configuration-Interaction Method for the Photoionization of Many-Electron Atoms*. Physical Review A, vol. 86, no. 5, page 053424, November 2012. [Cited on page 30.]

[Huismans 11] Y. Huismans, A. Rouzee, A. Gijsbertsen, J. H. Jungmann, A. S. Smolkowska, P. S. W. M. Logman, F. Lepine, C. Cauchy, S. Zamith, T. Marchenko, J. M. Bakker, G. Berden, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, H. G. Muller, W. Vermin, K. J. Schafer, M. Spanner, M. Y. Ivanov, O. Smirnova, D. Bauer, S. V. Popruzhenko & M. J. J. Vrakking. *Time-Resolved Holography with Photoelectrons*. Science, vol. 331, no. 6013, pages 61–64, January 2011. [Cited on pages 68 and 102.]

[Itatani 04] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, Hiromichi Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Tomographic Imaging of Molecular Orbitals*. Nature, vol. 432, no. 7019, pages 867–871, December 2004. [Cited on pages 8 and 67.]

[Ivanov 96] Misha Yu. Ivanov, Thomas Brabec & Neal Burnett. *Coulomb Corrections and Polarization Effects in High-Intensity High-Harmonic Emission*. Physical Review A,

vol. 54, no. 1, pages 742–745, July 1996. [Cited on page 71.]

[Ivanov 06] M Yu Ivanov, R Kienberger, A Scrinzi & D M Villeneuve. *Attosecond Physics*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 39, no. 1, pages R1–R37, January 2006. [Cited on page 67.]

[Johnson 80] W R Johnson, C D Lin, K T Cheng & C M Lee. *Relativistic Random-Phase Approximation*. Physica Scripta, vol. 21, no. 3-4, pages 409–422, jan 1980. [Cited on page 32.]

[Kadalbajoo 08] Mohan K. Kadalbajoo, Vikas Gupta & Ashish Awasthi. *A Uniformly Convergent B-Spline Collocation Method on a Nonuniform Mesh for Singularly Perturbed One-Dimensional Time-Dependent Linear Convection–Diffusion Problem*. Journal of Computational and Applied Mathematics, vol. 220, no. 1-2, pages 271–289, October 2008. [Cited on page 32.]

[Keldysh 65] L. V. Keldysh. *Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave*. J. Exp. Theor. Phys., vol. 20, no. 5, pages 1307–1314, 1965. [Cited on page 16.]

[Kheifets 20] Anatoli S. Kheifets. *The Attoclock and the Tunnelling Time Debate*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 53, no. 7, page 072001, April 2020. Comment : 24 pages, 11 figures. [Cited on page 68.]

[Kim 05] I Jong Kim, Chul Min Kim, Hyung Taek Kim, Gae Hwang Lee, Yong Soo Lee, Ju Yun Park, David Jaeyun Cho & Chang Hee Nam. *Highly Efficient High-Harmonic Generation in an Orthogonally Polarized Two-Color Laser Field*. Physical Review Letters, vol. 94, no. 24, page 243901, June 2005. [Cited on page 101.]

[Klaiber 15] Michael Klaiber, Karen Z. Hatsagortsyan & Christoph H. Keitel. *Tunneling Dynamics in Multiphoton Ionization and Attoclock Calibration*. Physical Review Letters, vol. 114, no. 8, page 083001, February 2015. [Cited on pages 16, 24, and 117.]

[Klünder 11] K. Klünder, J. M. Dahlström, M. Gisselbrecht, T. Fordell, M. Swoboda, D. Guénot, P. Johnsson, J. Caillat, J. Mauritsson, A. Maquet, R. Taïeb & A. L'Huillier. *Probing Single-Photon Ionization on the Attosecond Time Scale.* Physical Review Letters, vol. 106, no. 14, page 143002, April 2011. [Cited on page 67.]

[Kohn 65] W. Kohn & L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.* Physical Review, vol. 140, no. 4A, pages A1133–A1138, November 1965. [Cited on page 37.]

[Kraus 15] P. M. Kraus, B. Mignolet, D. Baykusheva, A. Rupenyan, L. Horný, E. F. Penka, G. Grassi, O. I. Tolstikhin, J. Schneider, F. Jensen, L. B. Madsen, A. D. Bandrauk, F. Remacle & H. J. Wörner. *Measurement and Laser Control of Attosecond Charge Migration in Ionized Iodoacetylene.* Science, vol. 350, no. 6262, pages 790–795, November 2015. [Cited on page 67.]

[Krishnan 80] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger & J. A. Pople. *Self-consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions.* The Journal of Chemical Physics, vol. 72, no. 1, pages 650–654, January 1980. [Cited on pages 34 and 35.]

[Kulander 87] Kenneth C. Kulander. *Time-Dependent Hartree-Fock Theory of Multiphoton Ionization : Helium.* Physical Review A, vol. 36, no. 6, pages 2726–2738, September 1987. [Cited on page 30.]

[Landsman 14] Alexandra S. Landsman, Matthias Weger, Jochen Maurer, Robert Boge, André Ludwig, Sebastian Heuser, Claudio Cirelli, Lukas Gallmann & Ursula Keller. *Ultrafast Resolution of Tunneling Delay Time.* Optica, vol. 1, no. 5, page 343, November 2014. [Cited on page 68.]

[Landsman 15] Alexandra S. Landsman & Ursula Keller. *Attosecond Science and the Tunnelling Time Problem.* Physics Reports, vol. 547, pages 1–24, January 2015. [Cited on page 68.]

[Latter 55] Richard Latter. *Atomic Energy Levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac Potential.* Physical Review, vol. 99, no. 2, pages 510–519, July 1955. [Cited on page 37.]

[Laulan 03] S. Laulan & H. Bachau. *Correlation Effects in Two-Photon Single and Double Ionization of Helium.* Physical Review A, vol. 68, no. 1, page 013409, July 2003. [Cited on page 29.]

[Le 08] Anh-Thu Le, Toru Morishita & C. D. Lin. *Extraction of the Species-Dependent Dipole Amplitude and Phase from High-Order Harmonic Spectra in Rare-Gas Atoms.* Physical Review A, vol. 78, no. 2, page 023814, August 2008. [Cited on page 67.]

[Le 09] Anh-Thu Le, R. R. Lucchese, S. Tonzani, T. Morishita & C. D. Lin. *Quantitative Rescattering Theory for High-Order Harmonic Generation from Molecules.* Physical Review A, vol. 80, no. 1, page 013401, July 2009. [Cited on page 67.]

[Leredde 12] A Leredde, P Barragan, A Cassimi, X Fléchard, D Hennecart, H Jouin & B Pons. *Study of Low Energy Ion-Atom Collisions Using a Magneto-Optical Trap.* Journal of Physics : Conference Series, vol. 388, no. 8, page 082005, November 2012. [Cited on page 32.]

[Lewenstein 94] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, Anne L'Huillier & P. B. Corkum. *Theory of High-Harmonic Generation by Low-Frequency Laser Fields.* Physical Review A, vol. 49, no. 3, pages 2117–2132, March 1994. [Cited on pages 9, 22, and 67.]

[L'Huillier 93] Anne L'Huillier & Ph. Balcou. *High-Order Harmonic Generation in Rare Gases with a 1-Ps 1053-Nm Laser.* Physical Review Letters, vol. 70, no. 6, pages 774–777, February 1993. [Cited on pages 7 and 19.]

[Li 13] Min Li, Yunquan Liu, Hong Liu, Qicheng Ning, Libin Fu, Jie Liu, Yongkai Deng, Chengyin Wu, Liang-You Peng &

Qihuang Gong. *Subcycle Dynamics of Coulomb Asymmetry in Strong Elliptical Laser Fields.* Physical Review Letters, vol. 111, no. 2, page 023006, July 2013. [Cited on page 122.]

[Lux 12] Christian Lux, Matthias Wollenhaupt, Tom Bolze, Qingqing Liang, Jens Köhler, Cristian Sarpe & Thomas Baumert. *Circular Dichroism in the Photoelectron Angular Distributions of Camphor and Fenchone from Multiphoton Ionization with Femtosecond Laser Pulses.* Angewandte Chemie International Edition, vol. 51, no. 20, pages 5001–5005, May 2012. [Cited on pages 5 and 8.]

[Lux 15] Christian Lux, Matthias Wollenhaupt, Cristian Sarpe & Thomas Baumert. *Photoelectron Circular Dichroism of Bicyclic Ketones from Multiphoton Ionization with Femtosecond Laser Pulses.* ChemPhysChem, vol. 16, no. 1, pages 115–137, January 2015. [Cited on page 7.]

[Lux 16] Christian Lux, Arne Senftleben, Cristian Sarpe, Matthias Wollenhaupt & Thomas Baumert. *Photoelectron Circular Dichroism Observed in the Above-Threshold Ionization Signal from Chiral Molecules with Femtosecond Laser Pulses.* Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 49, no. 2, page 02LT01, January 2016. [Cited on pages 5, 8, and 79.]

[Lysaght 09] M. A. Lysaght, H. W. van der Hart & P. G. Burke. *Time-Dependent R -Matrix Theory for Ultrafast Atomic Processes.* Physical Review A, vol. 79, no. 5, page 053411, May 2009. [Cited on pages 29 and 134.]

[Macklin 93] J. J. Macklin, J. D. Kmetec & C. L. Gordon. *High-Order Harmonic Generation Using Intense Femtosecond Pulses.* Physical Review Letters, vol. 70, no. 6, pages 766–769, February 1993. [Cited on pages 7 and 19.]

[Mairesse 10] Y. Mairesse, J. Higuet, N. Dudovich, D. Shafir, B. Fabre, E. Mével, E. Constant, S. Patchkovskii, Z. Walters, M. Yu. Ivanov & O. Smirnova. *High Harmonic Spectroscopy of Multichannel Dynamics in Strong-Field Ioni-*

zation. Physical Review Letters, vol. 104, no. 21, page 213601, May 2010. [Cited on page 116.]

[Majety 15] Vinay Pramod Majety, Alejandro Zielinski & Armin Scrinzi. *Photoionization of Few Electron Systems : A Hybrid Coupled Channels Approach*. New Journal of Physics, vol. 17, no. 6, page 063002, June 2015. [Cited on page 29.]

[Majety 17] Vinay Pramod Majety & Armin Scrinzi. *Multielectron Effects in Strong-Field Ionization of CO 2 : Impact on Differential Photoelectron Spectra*. Physical Review A, vol. 96, no. 5, page 053421, November 2017. [Cited on pages 29 and 134.]

[Malegat 12] L Malegat, H Bachau, B Piraux & F Reynal. *A Novel Estimate of the Two-Photon Double-Ionization Cross Section of Helium*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 45, no. 17, page 175601, September 2012. [Cited on page 29.]

[Mancuso 16] Christopher A. Mancuso, Daniel D. Hickstein, Kevin M. Dorney, Jennifer L. Ellis, Elvedin Hasović, Ronny Knut, Patrik Grychtol, Christian Gentry, Maithreyi Gopalakrishnan, Dmitriy Zusin, Franklin J. Dollar, Xiao-Min Tong, Dejan B. Milošević, Wilhelm Becker, Henry C. Kapteyn & Margaret M. Murnane. *Controlling Electron-Ion Rescattering in Two-Color Circularly Polarized Femtosecond Laser Fields*. Physical Review A, vol. 93, no. 5, page 053406, May 2016. [Cited on page 91.]

[Marangos 16] J P Marangos. *Development of High Harmonic Generation Spectroscopy of Organic Molecules and Biomolecules*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 49, no. 13, page 132001, July 2016. [Cited on page 67.]

[Marante 17] Carlos Marante, Markus Klinker, Inés Corral, Jesús González-Vázquez, Luca Argenti & Fernando Martín. *Hybrid-Basis Close-Coupling Interface to Quantum Chemistry Packages for the Treatment of Ionization Pro-*

blems. Journal of Chemical Theory and Computation, vol. 13, no. 2, pages 499–514, February 2017. [Cited on page 29.]

[Martín 99] Fernando Martín. *Ionization and Dissociation Using B-Splines : Photoionization of the Hydrogen Molecule*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 32, no. 16, pages R197–R231, August 1999. [Cited on page 41.]

[Meckel 08] M. Meckel, D. Comtois, D. Zeidler, A. Staudte, D. Pavicic, H. C. Bandulet, H. Pepin, J. C. Kieffer, R. Dorner, D. M. Villeneuve & P. B. Corkum. *Laser-Induced Electron Tunneling and Diffraction*. Science, vol. 320, no. 5882, pages 1478–1482, June 2008. [Cited on page 102.]

[Meckel 14] M. Meckel, A. Staudte, S. Patchkovskii, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, R. Dörner & M. Spanner. *Signatures of the Continuum Electron Phase in Molecular Strong-Field Photoelectron Holography*. Nature Physics, vol. 10, no. 8, pages 594–600, August 2014. [Cited on page 116.]

[Meinert 10] Cornelia Meinert, Jean-Jacques Filippi, Laurent Nahon, Søren V. Hoffmann, Louis D'Hendecourt, Pierre De Marcellus, Jan Hendrik Bredehöft, Wolfram H.-P. Thiemann & Uwe J. Meierhenrich. *Photochirogenesis : Photochemical Models on the Origin of Biomolecular Homochirality*. Symmetry, vol. 2, no. 2, pages 1055–1080, May 2010. [Cited on page 4.]

[Meinert 11] Cornelia Meinert, Pierre de Marcellus, Louis Le Sergeant d'Hendecourt, Laurent Nahon, Nykola C. Jones, Søren V. Hoffmann, Jan Hendrik Bredehöft & Uwe J. Meierhenrich. *Photochirogenesis : Photochemical Models on the Absolute Asymmetric Formation of Amino Acids in Interstellar Space*. Physics of Life Reviews, vol. 8, no. 3, pages 307–330, October 2011. [Cited on page 4.]

[Miles 17] J. Miles, D. Fernandes, A. Young, C.M.M. Bond, S.W. Crane, O. Ghafur, D. Townsend, J. Sá & J.B. Greenwood.

A New Technique for Probing Chirality via Photoelectron Circular Dichroism. Analytica Chimica Acta, vol. 984, pages 134–139, September 2017. [Cited on page 7.]

[Milošević 06] D B Milošević, G G Paulus, D Bauer & W Becker. *Above-Threshold Ionization by Few-Cycle Pulses.* Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 39, no. 14, pages R203–R262, July 2006. [Cited on pages 20, 24, and 67.]

[Monfared 18] M. Monfared, E. Irani & R. Sadighi-Bonabi. *Controlling the Multi-Electron Dynamics in the High Harmonic Spectrum from N_2O Molecule Using TDDFT.* The Journal of Chemical Physics, vol. 148, no. 23, page 234303, June 2018. [Cited on page 31.]

[Moshammer 03] R. Moshammer, J. Ullrich, B. Feuerstein, D. Fischer, A. Dorn, C. D. Schröter, J. R. Crespo Lopez-Urrutia, C. Hoehr, H. Rottke, C. Trump, M. Wittmann, G. Korn & W. Sandner. *Rescattering of Ultralow-Energy Electrons for Single Ionization of Ne in the Tunneling Regime.* Physical Review Letters, vol. 91, no. 11, page 113002, September 2003. [Cited on page 68.]

[Mulholland 18] Peter Mulholland & Daniel Dundas. *High-Order Harmonic Generation from Highly Excited States in Acetylene.* Physical Review A, vol. 97, no. 4, page 043428, April 2018. [Cited on page 31.]

[Müller 18] Anne D. Müller, Anton N. Artemyev & Philipp V. Demekhin. *Photoelectron Circular Dichroism in the Multiphoton Ionization by Short Laser Pulses. II. Three- and Four-Photon Ionization of Fenchone and Camphor.* The Journal of Chemical Physics, vol. 148, no. 21, page 214307, June 2018. [Cited on page 32.]

[Müller 20] Anne D. Müller, Eric Kutscher, Anton N. Artemyev & Philipp V. Demekhin. *Photoelectron Circular Dichroism in the Multiphoton Ionization by Short Laser Pulses. III. Photoionization of Fenchone in Different Regimes.* The

Journal of Chemical Physics, vol. 152, no. 4, page 044302, January 2020. [Cited on page 79.]

[Muth-Böhm 00] J. Muth-Böhm, A. Becker & F. H. M. Faisal. *Suppressed Molecular Ionization for a Class of Diatomics in Intense Femtosecond Laser Fields.* Physical Review Letters, vol. 85, no. 11, pages 2280–2283, September 2000. [Cited on page 116.]

[Nahon 16] Laurent Nahon, Lipsa Nag, Gustavo A. Garcia, Iuliia Myrgorodska, Uwe Meierhenrich, Samuel Beaulieu, Vincent Wanie, Valérie Blanchet, Romain Géneaux & Ivan Powis. *Determination of Accurate Electron Chiral Asymmetries in Fenchone and Camphor in the VUV Range : Sensitivity to Isomerism and Enantiomeric Purity.* Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 18, no. 18, pages 12696–12706, 2016. [Cited on page 77.]

[Neufeld 18] Ofer Neufeld & Oren Cohen. *Optical Chirality in Nonlinear Optics : Application to High Harmonic Generation.* Physical Review Letters, vol. 120, no. 13, page 133206, March 2018. [Cited on page 103.]

[Neuhasuer 89] Daniel Neuhasuer & Michael Baer. *The Time-dependent Schrödinger Equation : Application of Absorbing Boundary Conditions.* The Journal of Chemical Physics, vol. 90, no. 8, pages 4351–4355, April 1989. [Cited on page 80.]

[Ni 18] Hongcheng Ni, Ulf Saalmann & Jan-Michael Rost. *Tunneling Exit Characteristics from Classical Backpropagation of an Ionized Electron Wave Packet.* Physical Review A, vol. 97, no. 1, page 013426, January 2018. [Cited on page 117.]

[Parker 07] J S Parker, K J Meharg, G A McKenna & K T Taylor. *Single-Ionization of Helium at Ti :Sapphire Wavelengths : Rates and Scaling Laws.* Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 40, no. 10, pages 1729–1743, May 2007. [Cited on page 28.]

[Paulus 94] G G Paulus, W Becker, W Nicklich & H Walther. *Rescattering Effects in Above-Threshold Ionization : A Classical Model.* Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 27, no. 21, pages L703–L708, November 1994. [Cited on page 133.]

[Pavičić 07] Domagoj Pavičić, Kevin F. Lee, D. M. Rayner, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Direct Measurement of the Angular Dependence of Ionization for N 2 , O 2 , and CO 2 in Intense Laser Fields.* Physical Review Letters, vol. 98, no. 24, page 243001, June 2007. [Cited on page 116.]

[Petretti 10] Simon Petretti, Yulian V. Vanne, Alejandro Saenz, Alberto Castro & Piero Decleva. *Alignment-Dependent Ionization of N 2 , O 2 , and CO 2 in Intense Laser Fields.* Physical Review Letters, vol. 104, no. 22, page 223001, June 2010. [Cited on page 32.]

[Pfeiffer 12] Adrian N. Pfeiffer, Claudio Cirelli, Mathias Smolarski, Darko Dimitrovski, Mahmoud Abu-samha, Lars Bojer Madsen & Ursula Keller. *Attoclock Reveals Natural Coordinates of the Laser-Induced Tunnelling Current Flow in Atoms.* Nature Physics, vol. 8, no. 1, pages 76–80, January 2012. [Cited on page 68.]

[Pindzola 91] M. S. Pindzola, D. C. Griffin & C. Bottcher. *Validity of Time-Dependent Hartree-Fock Theory for the Multiphoton Ionization of Atoms.* Physical Review Letters, vol. 66, no. 18, pages 2305–2307, May 1991. [Cited on page 30.]

[Pons 00a] B. Pons. *Ability of Monocentric Close-Coupling Expansions to Describe Ionization in Atomic Collisions.* Physical Review A, vol. 63, no. 1, page 012704, December 2000. [Cited on pages 35, 36, and 42.]

[Pons 00b] B. Pons. *Monocentric Close-Coupling Expansion to Provide Ejected Electron Distributions for Ionization In Atomic Collisions.* Physical Review Letters, vol. 84, no. 20, pages 4569–4572, May 2000. [Cited on pages 35, 39, and 42.]

[Pons 03] B. Pons. *Spheroidal Close-Coupling Scheme to Describe Ionization Processes in One-Electron Diatomic Systems.* Physical Review A, vol. 67, no. 4, page 040702, April 2003. [Cited on page 42.]

[Popov 04] Vladimir S Popov. *Tunnel and Multiphoton Ionization of Atoms and Ions in a Strong Laser Field (Keldysh Theory).* Physics-Uspekhi, vol. 47, no. 9, pages 855–885, September 2004. [Cited on pages 24 and 117.]

[Popruzhenko 08] S.V. Popruzhenko & D. Bauer. *Strong Field Approximation for Systems with Coulomb Interaction.* Journal of Modern Optics, vol. 55, no. 16, pages 2573–2589, September 2008. [Cited on page 68.]

[Porat 18] G. Porat, G. Alon, S. Rozen, O. Pedatzur, M. Krüger, D. Azoury, A. Natan, G. Orenstein, B. D. Bruner, M. J. J. Vrakking & N. Dudovich. *Attosecond Time-Resolved Photoelectron Holography.* Nature Communications, vol. 9, no. 1, page 2805, December 2018. [Cited on pages 68 and 102.]

[Power 73] J.D. Power. *Fixed Nuclei Two-Centre Problem in Quantum Mechanics.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1973. [Cited on page 45.]

[Powis 08] Ivan Powis, Chris J. Harding, Gustavo A. Garcia & Laurent Nahon. *A Valence Photoelectron Imaging Investigation of Chiral Asymmetry in the Photoionization of Fenchone and Camphor.* ChemPhysChem, vol. 9, no. 3, pages 475–483, February 2008. [Cited on pages 5 and 6.]

[Press 07] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling & Brian P. Flannery. Numerical recipes 3rd edition : The art of scientific computing. Cambridge University Press, USA, 3 edition, 2007. [Cited on pages 41 and 58.]

[Quan 09] W. Quan, Z. Lin, M. Wu, H. Kang, H. Liu, X. Liu, J. Chen, J. Liu, X. T. He, S. G. Chen, H. Xiong, L. Guo, H. Xu, Y. Fu, Y. Cheng & Z. Z. Xu. *Classical Aspects*

in Above-Threshold Ionization with a Midinfrared Strong Laser Field. Physical Review Letters, vol. 103, no. 9, page 093001, August 2009. [Cited on page 27.]

[Richter 16] Martin Richter, Maksim Kunitski, Markus Schöffler, Till Jahnke, Lothar Ph. H. Schmidt & Reinhard Dörner. *Ionization in Orthogonal Two-Color Laser Fields : Origin and Phase Dependences of Trajectory-Resolved Coulomb Effects*. Physical Review A, vol. 94, no. 3, page 033416, September 2016. [Cited on pages 119 and 120.]

[Ritchie 76] Burke Ritchie. *Theory of the Angular Distribution of Photoelectrons Ejected from Optically Active Molecules and Molecular Negative Ions*. Physical Review A, vol. 13, no. 4, pages 1411–1415, April 1976. [Cited on pages 4 and 48.]

[Rose 61] M.E. Rose. Relativistic electron theory. Wiley, 1961. [Cited on pages 44 and 62.]

[Rozen 19] S. Rozen, A. Comby, E. Bloch, S. Beauvarlet, D. Descamps, B. Fabre, S. Petit, V. Blanchet, B. Pons, N. Dudovich & Y. Mairesse. *Controlling Subcycle Optical Chirality in the Photoionization of Chiral Molecules*. Physical Review X, vol. 9, no. 3, page 031004, July 2019. [Cited on pages 103, 105, and 110.]

[Rozen 21] S Rozen, S Larroque, N Dudovich, Y Mairesse & B Pons. *Enhanced Chiral-Sensitivity of Coulomb-Focused Electrons in Strong Field Ionization*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 54, no. 18, page 184002, September 2021. [Cited on page 133.]

[Rudenko 04] A Rudenko, K Zrost, C D Schröter, V L B de Jesus, B Feuerstein, R Moshammer & J Ullrich. *Resonant Structures in the Low-Energy Electron Continuum for Single Ionization of Atoms in the Tunnelling Regime*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 37, no. 24, pages L407–L413, December 2004. [Cited on page 68.]

[Salieres 01] P. Salieres. *Feynman's Path-Integral Approach for Intense-Laser-Atom Interactions.* Science, vol. 292, no. 5518, pages 902–905, May 2001. [Cited on pages 24 and 67.]

[Sato 15] Takeshi Sato & Kenichi L. Ishikawa. *Time-Dependent Multiconfiguration Self-Consistent-Field Method Based on the Occupation-Restricted Multiple-Active-Space Model for Multielectron Dynamics in Intense Laser Fields.* Physical Review A, vol. 91, no. 2, page 023417, February 2015. [Cited on page 30.]

[Schultze 10] M. Schultze, M. Fieß, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A. L. Cavalieri, Y. Komninos, Th. Mercouris, C. A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A. M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz & V. S. Yakovlev. *Delay in Photoemission.* Science, vol. 328, no. 5986, pages 1658–1662, June 2010. [Cited on page 67.]

[Schwarz 72] Karlheinz Schwarz. *Optimization of the Statistical Exchange Parameter α for the Free Atoms H through Nb.* Physical Review B, vol. 5, no. 7, pages 2466–2468, April 1972. [Cited on page 37.]

[Shafir 09] D. Shafir, Y. Mairesse, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum & N. Dudovich. *Atomic Wavefunctions Probed through Strong-Field Light–Matter Interaction.* Nature Physics, vol. 5, no. 6, pages 412–416, June 2009. [Cited on page 67.]

[Shafir 12] D. Shafir, B. Fabre, J. Higuet, H. Soifer, M. Dagan, D. Descamps, E. Mével, S. Petit, H. J. Wörner, B. Pons, N. Dudovich & Y. Mairesse. *Role of the Ionic Potential in High Harmonic Generation.* Physical Review Letters, vol. 108, no. 20, page 203001, May 2012. [Cited on pages 27, 68, and 119.]

[Shafir 13] D. Shafir, H. Soifer, C. Vozzi, A. S. Johnson, A. Hartung, Z. Dube, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, N. Dudovich

& A. Staudte. *Trajectory-Resolved Coulomb Focusing in Tunnel Ionization of Atoms with Intense, Elliptically Polarized Laser Pulses.* Physical Review Letters, vol. 111, no. 2, page 023005, July 2013. [Cited on page 122.]

[Slater 51] J. C. Slater. *A Simplification of the Hartree-Fock Method.* Physical Review, vol. 81, no. 3, pages 385–390, February 1951. [Cited on page 37.]

[Slater 72] J. C. Slater & K. H. Johnson. *Self-Consistent-Field X α Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids.* Physical Review B, vol. 5, no. 3, pages 844–853, February 1972. [Cited on page 37.]

[Smeenk 09] C Smeenk, L Arissian, A Staudte, D M Villeneuve & P B Corkum. *Momentum Space Tomographic Imaging of Photoelectrons.* Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 42, no. 18, page 185402, September 2009. [Cited on page 74.]

[Smirnova 09] Olga Smirnova, Yann Mairesse, Serguei Patchkovskii, Nirit Dudovich, David Villeneuve, Paul Corkum & Misha Yu. Ivanov. *High Harmonic Interferometry of Multi-Electron Dynamics in Molecules.* Nature, vol. 460, no. 7258, pages 972–977, August 2009. [Cited on page 116.]

[Smirnova 14] Olga Smirnova & Misha Ivanov. *Multielectron High Harmonic Generation : Simple Man on a Complex Plane.* In Thomas Schultz & Marc Vrakking, editeurs, Attosecond and XUV Physics, pages 201–256. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, March 2014. [Cited on pages 24 and 117.]

[Torlina 15] Lisa Torlina, Felipe Morales, Jivesh Kaushal, Igor Ivanov, Anatoli Kheifets, Alejandro Zielinski, Armin Scrinzi, Harm Geert Muller, Suren Sukiasyan, Misha Ivanov & Olga Smirnova. *Interpreting Attoclock Measurements of Tunnelling Times.* Nature Physics, vol. 11, no. 6, pages 503–508, June 2015. [Cited on pages 52, 69, and 84.]

[Tulsky 20] Vasily Tulsky & Dieter Bauer. *Qprop with Faster Calculation of Photoelectron Spectra*. Computer Physics Communications, vol. 251, page 107098, June 2020. [Cited on page 81.]

[Turchini 13] Stefano Turchini, Daniele Catone, Nicola Zema, Giorgio Contini, Tommaso Prosperi, Piero Decleva, Mauro Stener, Flaminia Rondino, Susanna Piccirillo, Kevin C. Prince & Maurizio Speranza. *Conformational Sensitivity in Photoelectron Circular Dichroism of 3-Methylcyclopentanone*. ChemPhysChem, vol. 14, no. 8, pages 1723–1732, June 2013. [Cited on page 6.]

[Ulrich 08] Volker Ulrich, Silko Barth, Sanjeev Joshi, Uwe Hergenhahn, Elisabeth Mikajlo, Chris J. Harding & Ivan Powis. *Giant Chiral Asymmetry in the C 1* s *Core Level Photoemission from Randomly Oriented Fenchone Enantiomers*. The Journal of Physical Chemistry A, vol. 112, no. 16, pages 3544–3549, April 2008. [Cited on pages 5 and 6.]

[Uzan 20a] Ayelet J. Uzan, Hadas Soifer, Oren Pedatzur, Alex Clergerie, Sylvain Larroque, Barry D. Bruner, Bernard Pons, Misha Ivanov, Olga Smirnova & Nirit Dudovich. *Spatial Molecular Interferometry via Multidimensional High-Harmonic Spectroscopy*. Nature Photonics, vol. 14, no. 3, pages 188–194, March 2020. [Cited on page 133.]

[Uzan 20b] Ayelet Julie Uzan, Gal Orenstein, Álvaro Jiménez-Galán, Chris McDonald, Rui E. F. Silva, Barry D. Bruner, Nikolai D. Klimkin, Valerie Blanchet, Talya Arusi-Parpar, Michael Krüger, Alexey N. Rubtsov, Olga Smirnova, Misha Ivanov, Binghai Yan, Thomas Brabec & Nirit Dudovich. *Attosecond Spectral Singularities in Solid-State High-Harmonic Generation*. Nature Photonics, vol. 14, no. 3, pages 183–187, March 2020. [Cited on page 37.]

[Veyrinas 16] K. Veyrinas, V. Gruson, S. J. Weber, L. Barreau, T. Ruchon, J.-F. Hergott, J.-C. Houver, R. R. Lucchese, P. Salières & D. Dowek. *Molecular Frame Photoemission by a*

Comb of Elliptical High-Order Harmonics : A Sensitive Probe of Both Photodynamics and Harmonic Complete Polarization State. Faraday Discussions, vol. 194, pages 161–183, 2016. [Cited on page 59.]

[Wang 09] Ashu Wang, Yujun Zheng, Craig C. Martens & Weiyi Ren. *Quantum Tunneling Dynamics Using Entangled Trajectories : General Potentials*. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 11, no. 10, page 1588, 2009. [Cited on page 117.]

[Wardlow 16] Abigail Wardlow & Daniel Dundas. *High-Order-Harmonic Generation in Benzene with Linearly and Circularly Polarized Laser Pulses*. Physical Review A, vol. 93, no. 2, page 023428, February 2016. [Cited on page 31.]

[Wigner 32] E. Wigner. *On the Quantum Correction For Thermodynamic Equilibrium*. Physical Review, vol. 40, no. 5, pages 749–759, June 1932. [Cited on page 7.]

[Wollenhaupt 09] M. Wollenhaupt, M. Krug, J. Köhler, T. Bayer, C. Sarpe-Tudoran & T. Baumert. *Three-Dimensional Tomographic Reconstruction of Ultrashort Free Electron Wave Packets*. Applied Physics B, vol. 95, no. 4, pages 647–651, June 2009. [Cited on page 74.]

[Wong 13] M. C. H. Wong, A.-T. Le, A. F. Alharbi, A. E. Boguslavskiy, R. R. Lucchese, J.-P. Brichta, C. D. Lin & V. R. Bhardwaj. *High Harmonic Spectroscopy of the Cooper Minimum in Molecules*. Physical Review Letters, vol. 110, no. 3, page 033006, January 2013. [Cited on page 67.]

[Wopperer 15] P. Wopperer, P.M. Dinh, P.-G. Reinhard & E. Suraud. *Electrons as Probes of Dynamics in Molecules and Clusters : A Contribution from Time Dependent Density Functional Theory*. Physics Reports, vol. 562, pages 1–68, February 2015. [Cited on pages 31 and 81.]

[Worner 11] H. J. Worner, J. B. Bertrand, B. Fabre, J. Higuet, H. Ruf, A. Dubrouil, S. Patchkovskii, M. Spanner, Y. Mairesse,

V. Blanchet, E. Mevel, E. Constant, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Conical Intersection Dynamics in NO2 Probed by Homodyne High-Harmonic Spectroscopy.* Science, vol. 334, no. 6053, pages 208–212, October 2011. [Cited on pages 7 and 67.]

[Yan 10] Tian-Min Yan, S. V. Popruzhenko, M. J. J. Vrakking & D. Bauer. *Low-Energy Structures in Strong Field Ionization Revealed by Quantum Orbits.* Physical Review Letters, vol. 105, no. 25, page 253002, December 2010. [Cited on page 68.]

[Yan 12] Tian-Min Yan & D. Bauer. *Sub-Barrier Coulomb Effects on the Interference Pattern in Tunneling-Ionization Photoelectron Spectra.* Physical Review A, vol. 86, no. 5, page 053403, November 2012. [Cited on pages 68, 69, 117, and 132.]

[Yudin 01] Gennady L. Yudin & Misha Yu. Ivanov. *Nonadiabatic Tunnel Ionization : Looking inside a Laser Cycle.* Physical Review A, vol. 64, no. 1, page 013409, June 2001. [Cited on page 71.]

Ionisation de molécules chirales en champ fort

Résumé : Le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'ionisation de molécules chirales en champ fort, et plus particulièrement la dynamique électronique impliquée dans ce processus à l'échelle attoseconde. Nous avons développé une approche spectrale de résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, apte à décrire l'interaction laser-molécule à géométrie nucléaire figée dans un cadre de champ moyen, effectivement monoélectronique. Nous présentons la méthodologie que nous avons mise en place, et son application à divers types de champs ionisants chiraux dans le cadre d'un effort conjoint théorie/expérience. On montre alors que l'ionisation en champ fort, se produisant par effet tunnel au travers de la barrière de potentiel abaissée par le champ, est sensible à la chiralité de la cible. Les paquets d'onde éjectés du tunnel ont une amplitude et une phase dans lesquelles est encodée la chiralité instantanée de l'interaction. La diffusion de l'électron dans le potentiel chiral, intervenant après éjection du tunnel, est à-même de modifier l'amplitude et la phase des paquets d'onde. Nos résultats montrent alors sans ambiguïté que bien que principalement guidée par le champ, l'ionisation en champ fort est largement influencée par le potentiel ionique, quelle que soit la cible considérée.
Mots-clés : Interaction laser-matière – Ionisation en champ fort - Molécules chirales – Dichroïsme de photoélectrons - Equation de Schrödinger dépendante du temps – Effet tunnel – Attoclock

---

Strong field ionization of chiral molecules

Abstract : This work concerns the ionization of chiral molecules by strong fields, and particularly the electron dynamics involved in this process at the attosecond timescale. We have developed a spectral approach to solve the time-dependent Schrödinger equation, well suited to describe the laser-molecule interaction for fixed nuclear geometry in an effectively monoelectronic mean-field framework. We present our methodology, as well as its implementations for various chiral ionizing fields, in close collaboration with experimental works. We show that strong-field ionization, occurring in terms of tunneling through the potential barrier lowered by the laser field, is sensitive to the target chirality. The instantaneous chirality of the interaction is encoded in both the amplitude and the phase of the ejected wavepackets. The subsequent scattering of the electron onto the chiral potential eventually further modify the amplitude and the phase of the wavepackets. Therefore, our results unambiguously show that strong-field ionization dynamics are influenced by the target potential, whatever is the target beyond chiral species.
Keywords : Laser-matter interaction – Strong-field ionization – Chiral molecules – Photoelectron dichroism – Time-dependent Schrödinger equation – Tunnel effect – Attoclock

---

Unité de recherche
UMR 5107 Université, 33000 Bordeaux, France.