



**HAL**  
open science

# Etude spatio-temporelle de dynamiques de photoémission à l'échelle attoseconde en phase gazeuse

Alice Autuori-Genaud

► **To cite this version:**

Alice Autuori-Genaud. Etude spatio-temporelle de dynamiques de photoémission à l'échelle attoseconde en phase gazeuse. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASP140 . tel-03710824

**HAL Id: tel-03710824**

**<https://theses.hal.science/tel-03710824>**

Submitted on 1 Jul 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.

# Etude spatio-temporelle de dynamiques de photoémission à l'échelle attoseconde en phase gazeuse

*Spatio-temporal study of attosecond photoemission dynamics in gaseous phase*

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

École doctorale n°572, Ondes et matière (EDOM)

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Physique. Référent : Faculté de sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **LIDYL (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS)**, sous la direction de **Pascal SALIÈRES** directeur de recherche, et le co encadrement de **Thierry RUCHON**, chercheur

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 14 décembre 2021, par

**Alice AUTUORI-GENAUD**

## Composition du Jury

<b>Laurent NAHON</b> Directeur de recherche, Synchrotron SOLEIL	Président
<b>Yann MAIRESSE</b> Directeur de recherche, CNRS, Université de Bordeaux	Rapporteur & Examineur
<b>Amelle ZAÏR</b> Maîtresse de conférences, King's College London (éq. HDR)	Rapporteuse & Examinatrice
<b>Nora BERRAH</b> Professeure, University of Connecticut	Examinatrice
<b>Charles BOURASSIN-BOUCHET</b> Maître de conférences, Université Paris-Saclay	Examineur
<b>Pascal SALIÈRES</b> Directeur de recherche, CEA (LIDYL)	Directeur de thèse

**Titre :** Etude spatio-temporelle de dynamiques de photoémission à l'échelle attoseconde en phase gazeuse

**Mots clés :** Photoionisation, attoseconde, femtoseconde, dynamiques électroniques, spectroscopie

**Résumé :** Cette thèse porte sur l'étude de processus ultrarapides photo-induits dans des atomes et des molécules aux échelles de temps femtoseconde ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) et attoseconde ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ). Deux études principales ont été menées, respectivement sur la photo-dissociation de la molécule d'iodométhane et sur la photoionisation résonante à deux photons de l'hélium. Au cours de ces travaux, plusieurs développements expérimentaux ont également été menés sur la ligne de lumière SE1 de la plateforme ATTOLab, notamment la génération d'impulsions attosecondes isolées par synthèse d'onde, et la qualification d'un spectromètre à électrons imageur de vecteur vitesse (VMI) innovant.

L'étude « pompe-sonde » de la photo-dissociation de l'iodométhane a été initiée par l'excitation à 267 nm puis sondée par ionisation multiphotonique à 800 nm. La spectroscopie de photoélectrons apporte alors une grande quantité d'informations sur les mécanismes mis en jeu. En particulier, l'évolution des pics observés révèle une dynamique de relaxation dont la durée caractéristique est de 75 fs. L'interprétation de ces résultats, impliquant potentiellement un grand nombre de transitions, est en cours.

La principale étude de ce travail de thèse a été celle de la photoionisation résonante à deux photons de l'hélium, à travers les états liés  $1s3p$  à  $1s5p$ .

L'objectif était de résoudre dans l'espace et dans le temps le processus de photoémission et ainsi d'en reconstruire le film 3D à l'échelle attoseconde. Cette étude a nécessité de combiner (i) une source cohérente de photons dans l'extrême ultra-violet, basée sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé, (ii) un spectromètre VMI de haute résolution spectrale et sensibilité angulaire, et (iii) une technique d'interférométrie de photoélectrons large bande (Rainbow RABBIT). La caractérisation spectrale complète du processus a révélé de nombreuses structures telles que des sauts de phase spectraux et angulaires au niveau et entre les résonances. L'interprétation théorique de ces dépendances met en évidence les différences spectrales entre les dipôles de transition à deux photons associés aux ondes partielles composant le paquet d'ondes électronique. La qualité des données expérimentales, en accord remarquable avec les simulations, permet de reconstruire par transformée de Fourier la dépendance temporelle des paquets d'ondes électronique émis en trois dimensions. Dans les résonances, la dynamique se caractérise par un retard à l'émission dû au piégeage transitoire de l'électron sur les états liés. Entre les résonances, la photoémission est perturbée par des interférences quantiques destructives qui dépendent fortement de l'angle.

**Title :** Spatio-temporal study of attosecond photoemission dynamics in gaseous phase

**Keywords :** Photoionization, attosecond, femtosecond, electron dynamics, spectroscopy

**Abstract :** This PhD thesis is centered on the study of ultrafast photo-induced processes in atoms and molecules at the attosecond ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ) and femtosecond ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) time scales. Two main processes were studied, respectively the photo-dissociation of the iodomethane molecule and the two-photon resonant photoionization of helium. During these works, several experimental developments were performed on the SE1 beamline of the ATTOLab platform, namely the generation of isolated attosecond pulses by waveform synthesis and the characterization of an innovative velocity map imaging (VMI) electron spectrometer. The pump-probe study of the iodomethane photodissociation was initiated by the excitation at 267 nm, and then probed by multiphoton ionization at 800 nm. Photoelectron spectroscopy allows access to a great amount of information about the mechanisms at play. In particular, the temporal evolution of the observed peaks reveals a relaxation dynamics of 75 fs characteristic time. The interpretation of these results, potentially involving a wide variety of transitions, is in progress.

A central study of the PhD thesis is the investigation of the resonant two-photon photoionization of helium through the  $1s3p$  to  $1s5p$  bound states.

The aim was to resolve the photoemission process in space and time and thus reconstruct the 3D movie at the attosecond scale. To achieve this, we had to combine (i) a coherent extreme ultraviolet photon source based on high harmonic generation, (ii) a VMI spectrometer with high spectral resolution and angular sensitivity and (iii) a broadband photoelectron interferometry technique (Rainbow RABBIT). The complete spectral characterization of the process revealed numerous structures such as spectral and angular phase jumps at the level and between resonances. The theoretical interpretation of the latter evidences the spectral differences between the two-photon-transition dipoles associated to the partial waves composing the electron wave packet. The high quality of the experimental data, which are in remarkable agreement with the simulations, allows the 3D reconstruction of the temporal dependence of the emitted electron wave packet by Fourier transform. At resonance, the dynamics show an emission delay attributed to the transient trapping of the electron on the bound states. Between resonances, the photoemission is perturbed by quantum destructive interferences showing strong angular dependence.

ETUDE SPATIO-TEMPORELLE DE DYNAMIQUES DE PHOTOÉMISSION  
À L'ÉCHELLE ATTOSECONDE EN PHASE GAZEUSE

© 2021 Alice Autuori-Genau

All rights reserved

Printed in Saclay, 2021

Plateforme ATTOLab

Laboratoire Interactions, Dynamiques et Lasers

Institut Rayonnement Matière Saclay

Direction de la Recherche Fondamentale

Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives

91191 Gif-sur-Yvette

France

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

ATTO  
~ Lab





---

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 Processus fondamentaux et aspects expérimentaux</b>	<b>19</b>
1.1 Interactions en champ fort	20
1.1.1 Cas de l' <i>Above Threshold Ionization</i>	23
1.1.2 Génération d'harmoniques d'ordre élevé	25
1.2 Dispositif expérimental	32
1.2.1 Source laser	32
1.2.2 Ligne harmonique SE1 en configuration RABBIT	33
1.2.3 Gaz de détection	37
1.3 Génération d'harmoniques à deux couleurs	39
1.3.1 Interféromètre pour la synthèse d'onde	41
1.3.2 Résultats expérimentaux	43
1.3.3 Simulations	48
1.4 Conclusions	51
<b>2 Instrumentation pour la spectroscopie de photoélectrons</b>	<b>53</b>
2.1 Spectromètre à temps de vol à bouteille magnétique	54
2.1.1 Description du MBES de la ligne 1 kHz	55
2.1.2 Calibration spectrale de la bouteille magnétique	57
2.1.3 Résolution spectrale de la bouteille magnétique	58
2.1.4 Limitations à la résolution	62
2.2 Spectromètre imageur de vecteur vitesse	63
2.2.1 Principe de l'imagerie de vecteur vitesse	64
2.2.2 Les autres modes d'utilisation du VMI	67
2.2.3 Description du VMI de la ligne 1 kHz	68
2.2.4 Points de fonctionnement du VMI	68
2.3 Caractérisation de la résolution du VMI	74
2.3.1 Estimation théorique de la résolution	74
2.3.2 Méthode de mesure de la résolution	78
2.3.3 Dépendance spectrale de la résolution	80

2.4	Conclusion	86
<b>3</b>	<b>Etude de la dissociation de l'iodométhane à l'échelle femtoseconde</b>	<b>89</b>
3.1	Mécanismes dissociatifs envisagés pour nos études pompe UV-sonde IR	92
3.2	Aspects expérimentaux	95
3.2.1	Schéma optique	95
3.2.2	Dispositif de triplage de fréquence	97
3.2.3	Evaluation des durées d'impulsions	98
3.2.4	Evaluation de l'intensité des impulsions	102
3.3	Etude dans un mélange de xénon et d'iodométhane	104
3.3.1	Identification des pics	105
3.3.2	Dépendance temporelle des pics	105
3.4	Etude dans l'iodométhane pur	106
3.4.1	Spectre typique	107
3.4.2	Dépendance en intensité du processus	107
3.4.3	Evolution temporelle	108
3.5	Interprétation des résultats à l'aide de simulations	112
3.5.1	Cas de l'absorption d'un seul photon UV	113
3.5.2	Cas de l'absorption de deux photons UV	115
3.6	Conclusion	116
<b>4</b>	<b>Spectroscopie RABBIT pour la caractérisation XUV et l'étude de dynamiques de photo-ionisation</b>	<b>119</b>
4.1	Caractérisation temporelle des impulsions obtenues par HHG	121
4.1.1	Principe de la technique RABBIT	121
4.1.2	Exemple de reconstruction du profil temporel d'un train d'impulsions attosecondes	124
4.1.3	Conclusion	125
4.2	Dynamique de photoionisation	126
4.2.1	Diffusion électronique sur un potentiel central	127
4.2.2	Délais de Wigner	131
4.3	Accès à la dynamique de photoionisation	132
4.3.1	Délais de photoionisation	132
4.3.2	Dynamiques à proximité de résonances et Rainbow RABBIT	133
4.4	Accès à la phase et au module d'un POE résonant à partir de Rainbow RABBIT	133
4.5	Spectroscopie attoseconde résolue angulairement	135
4.5.1	Reconstruction analytique	137
4.5.2	Reconstruction de matrices RABBIT à un angle donné	138
4.6	Conclusion	139
<b>5</b>	<b>Dynamiques de photoionisation résolues angulairement dans l'hélium</b>	<b>141</b>
5.1	Dispositif expérimental	146
5.2	Cas de l'hélium non résonant	148
5.2.1	Résultats expérimentaux	150
5.2.2	Interprétation	153

---

5.2.3	Reconstruction des ondes partielles . . . . .	155
5.3	Cas de l'hélium résonant . . . . .	157
5.3.1	Mesures par Rainbow RABBIT . . . . .	159
5.3.2	Incertitude associée aux phases extraites . . . . .	161
5.3.3	Simulations numériques . . . . .	164
5.3.4	Accès au POE résonant . . . . .	164
5.3.5	Résultats de la reconstruction . . . . .	173
5.3.6	Interprétation . . . . .	175
5.3.7	Reconstruction de la dynamique temporelle . . . . .	179
5.4	Conclusion . . . . .	183
<b>Conclusion</b>		<b>187</b>
<b>A Mesures complémentaires de la résolution du VMI</b>		<b>193</b>
A.1	Etude avec une source fine spectrale . . . . .	193
A.2	Etudes sur source harmonique . . . . .	194
A.2.1	Photoionisation du diazote . . . . .	194
A.2.2	Séparation de pics fins spectralement . . . . .	195
<b>B Circularisation des images du VMI</b>		<b>199</b>
B.1	Représentation en coordonnées polaires . . . . .	199
B.2	Circularisation à un rayon particulier . . . . .	201
B.3	Correction de la distorsion pour les harmoniques dans le néon . . . . .	203
<b>Remerciements</b>		<b>205</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>207</b>

---

## Liste des abréviations

**AOPDF** : *Acousto-Optic Programmable Dispersive Filter* - Filtre dispersif acousto-optique programmable

**AOPGCF** : *Acousto-Optic Programmable Gain Control Filter* - Filtre de contrôle de gain acousto-optique programmable

**ATI** : *Above-Threshold Ionization* - Ionisation au-dessus du seuil

**BBO** :  $\beta$ -*Barium Borate (BBO)* - Cristal utilisé pour ses effets non linéaires

**CCD** : *Charge-Coupled Device* - Dispositif à transfert de charge

**CEP** : *Carrier-Envelope Phase* - Phase entre enveloppe et porteuse

**COLTRIMS** : *Cold-Target Recoil-Ion Momentum Spectrometer*

**CPA** : *Chirped Pulse Amplification* - Amplification d'impulsions par dérive de fréquence

**CRAB** : *Complete Reconstruction of Attosecond Bursts* - Technique de caractérisation des impulsions attosecondes

**FEL** : *Free Electron Laser* - Laser à électrons libres

**FROG** : *Frequency Resolved Optical Gating* - Technique de caractérisation des impulsions femtosecondes

**FWHM** : *Full Width at Half Maximum* - Largeur à mi-hauteur

**GDD** : *Group Delay Dispersion* - Dispersion de retard de Groupe

**GVD** : *Group Velocity Dispersion* - Dispersion de vitesse de groupe

**HHG** : *High Harmonic Generation* - Génération d'harmoniques d'ordre élevé

**HT** : Haute Tension

**IR** : *Infra-Red* - Infrarouge

**LIZARD** : *Laser-dressed Ionization for the Adjustment of the pump-probe Delay* - Ionisation avec habillage pour l'ajustement du délai pompe-sonde

**MBES** : *Magnetic Bottle Electron Spectrometer* - Spectromètre électronique à bouteille magnétique

**MCP** : *Micro Channel Plate* - Galette à micro-canaux

**MIR** : *Mid-Infra-Red* - Infrarouge moyen

---

**OPA** : *Optical Parametric Amplifier* - Amplificateur Paramétrique Optique

**OPCPA** : *Optical Parametric Chirped-Pulse Amplification* - Amplificateur paramétrique optique par dérive de fréquence

**POE** : Paquet d'Ondes Electronique

**PTFE** : Polytétrafluoroéthylène

**RABBIT** : *Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photon Transitions* -

Reconstruction du battement attoseconde par interférences entre transitions à deux photons

**REMPI** : *Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization* - Ionisation multiphotonique exacerbée par résonance

**SFA** : *Strong Field Approximation* - Approximation du champ fort

**SHV** : *Safe High Voltage* - Type de connecteur de câble coaxial haute tension

**SPIDER** : *Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction* - Technique de caractérisation des impulsions femtosecondes

**TDSE** : *Time-Dependent Schrödinger Equation* - Equation de Schrödinger dépendante du temps

**TOF** : *Time Of Flight* - Temps de vol

**UV** : Ultra-Violet

**UVFS** : *Ultra Violet grade Fused Silica* - Silice amorphe synthétique présentant une bonne transmission dans l'ultra-violet

**VMI** : *Velocity Map Imaging spectrometer* - Spectromètre imageur de vecteurs vitesse

**XUV** : *eXtreme Ultra Violet* - Ultra-violet extrême



---

# Introduction

L'une des interactions lumière-matière les plus connues est l'effet photoélectrique : lorsque de la matière est exposée à un rayonnement lumineux, celui-ci peut être absorbé et un ou plusieurs électrons sont émis. Dans le cas d'un gaz, ce processus s'appelle la photoionisation. Si l'on considère une molécule, l'excitation par le rayonnement peut par ailleurs déclencher un processus de photodissociation de la molécule – sans nécessairement ioniser la matière – si l'énergie transmise par le photon est suffisamment importante pour casser une ou des liaisons chimiques.

L'étude de la photoémission, décrite pour la première fois par [Hertz \(1887\)](#) est l'une des découvertes expérimentales qui ont permis de révolutionner la physique à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. En mesurant un courant dans une bobine éclairée par des ultra-violets, Hertz montra que l'ionisation de la matière ne dépendait pas de l'intensité lumineuse mais de la longueur d'onde incidente. La première interprétation de cette expérience, proposée par Albert [Einstein \(1905\)](#), a permis de développer le concept de photon (c'est à dire de "grain fondamental" ou *quantum* de lumière) et la quantification des niveaux d'énergie de la matière. L'énergie  $E$  d'un photon est ainsi proportionnelle à sa fréquence notée  $\nu$  :  $E = h \nu$ , où  $h$  est la constante de [Planck \(1901\)](#) et vaut  $6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$ .

L'énergie cinétique d'un électron photoémis dépend alors de cette quantité

$$E_c = h \nu - I_p \tag{1}$$

où  $I_p$  est l'énergie minimale nécessaire à l'éjection de l'électron, appelée potentiel d'ionisation dans le cas d'un gaz ou travail de sortie dans le cas d'un solide. Il dépend de la matière ionisée.

La photoémission est ainsi intrinsèquement liée à l'espèce qui est ionisée. Une fois son origine physique bien comprise, elle peut être utilisée comme une sonde de la matière, et un nouveau type de spectroscopie, la spectroscopie de photoélectrons, vient compléter les spectroscopies d'absorption et d'émission de photons. Les premiers spectres de photoélectrons sont alors mesurés, notamment dans le domaine X au sein de solides métalliques ou cristallins ([Robinson, 1923](#)) ainsi que dans l'ultraviolet (UV) au sein de vapeurs d'alcalins ([Williamson, 1923](#)).

Depuis lors, les instruments permettant de caractériser les photoélectrons ainsi que les sources de rayons X et UV n'ont cessé d'être améliorés (Siegbahn, 1982). La spectroscopie d'électron est devenue un moyen d'analyse chimique très utilisé (développement de l'*electron spectroscopy for chemical analysis*, ESCA).

Ce type de spectroscopie a permis de mettre en évidence de nombreux processus électroniques, en particulier lorsque des sources intenses de photons émettant dans la région de l'extrême ultra-violet ont été développées. Des niveaux de valence profonds, puis des niveaux de cœur sont ainsi devenu accessibles, ce qui a permis de mettre en évidence de nombreux processus électroniques issus des corrélations entre les différents couches électroniques.

On peut mentionner en particulier

- l'effet Auger (1925) : l'ionisation d'un électron de cœur génère un trou qui peut être comblé par un électron de valence. Un second électron de valence est alors émis pour assurer la conservation de l'énergie du système.
- L'autoionisation : l'absorption du photon porte le système dans un état excité d'énergie supérieure à l'énergie d'ionisation, couplé au continuum par interaction de configuration ; l'interférence de ces deux chemins d'ionisation (direct et résonant) résulte en un profil de raie asymétrique (Fano, 1961).

Les durées typiques de ces processus peuvent être estimées à partir des spectres de photoélectrons. La largeur des pics de photoélectrons observés dans le cas de l'autoionisation par exemple est de l'ordre de quelques dizaines de milli-électron-volts (un électron-volt, abrégé en eV, vaut  $1,6 \times 10^{-19}$  J). En exploitant la relation temps-fréquence,

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

où  $\Delta \nu$  est ici la largeur caractéristique spectrale associée à la résonance et  $\Delta t$  la largeur caractéristique temporelle, nous pouvons ainsi estimer le temps caractéristique de ces processus à quelques dizaines de femtosecondes ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) dans le cas de l'autoionisation.

Le processus de photoionisation dans un continuum non structuré présente également une dynamique temporelle : si l'absorption d'un photon est une transition quantique instantanée, l'électron quitte le potentiel de son ion parent en un temps non nul. Il est diffusé sur le potentiel et interagit avec le noyau et le reste du nuage électronique, ce qui déphase le paquet d'ondes électronique sortant d'une quantité appelée phase de diffusion. La dérivée spectrale de ce déphasage est interprétée dans les années 1950 comme un retard du paquet d'ondes sortant par rapport à un paquet d'ondes ne ressentant pas les interactions avec un noyau diffusant (Wigner, 1955 ; Smith, 1960 ; Eisenbud, 1948). Ce retard constitue donc une sonde très fine du potentiel, son ordre de grandeur est attoseconde ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ).

Des durées aussi brèves que la femtoseconde (ou l'attoseconde lorsque l'on veut étudier la photoionisation directe) sont longtemps restées inaccessibles expérimentalement, aucune source de photon disponible au cours des années 1950-1960 ne produisant d'impulsions suffisamment brèves pour sonder des processus aussi rapides.

Le développement progressif de diverses sources de photons pour des études de spectroscopie de photoionisation a cependant permis d'étudier de nombreux systèmes en phase gazeuse, liquide et solide.

### Sources laser ultrabrèves

L'avènement des sources laser – imaginées en premier lieu par [Schawlow et Townes \(1958\)](#) et mises en œuvre pour la première fois par [Maiman \(1960\)](#) – et leur développement fulgurant a permis de franchir plusieurs paliers technologiques pour sonder ces processus en temps.

Les premiers lasers impulsionnels produisaient ainsi des impulsions de quelques centaines de micro-secondes. Plusieurs techniques permirent de faire décroître ces durées d'impulsions. Le *Q-switch* (ou commutation-Q), développé par [McClung et Hellwarth \(1962\)](#) consiste à faire varier brutalement le gain de la cavité laser au cours du temps, et à ainsi obtenir des impulsions de l'ordre de la dizaine de nanosecondes.

Dans les années 1970, les lasers à colorant, combinés avec la technique de *mode-locking* (blocage de mode)<sup>1</sup> permirent pour la première fois de produire des impulsions sub-picosecondes ( $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ ) ([Shank et Ippen, 1974](#)).

Le contrôle fin de la phase associée à chaque fréquence grâce à des réseaux de diffraction permit ensuite d'atteindre l'échelle de temps de la femtoseconde pour les impulsions à partir des années 1980 ([Fork et al., 1987](#)).

La technique *Chirped Pulsed Amplification* (CPA, en français amplification par dérive de fréquence) mise au point par [Strickland et Mourou \(1985\)](#) à la même époque est à la base de l'architecture des sources laser femtosecondes intenses, qui a permis d'augmenter les éclairagements laser de plusieurs ordres de grandeur, progrès qui continue encore aujourd'hui. Elle vise à amplifier une impulsion ultrabrève en plusieurs temps : l'impulsion initiale est d'abord rallongée temporellement grâce à un réseau dispersif (étireur), puis amplifiée dans des milieux à gain (sans risquer de les endommager car la puissance instantanée est alors faible), puis recomprimée grâce à un second système optique dispersif (compresseur). La CPA a ainsi été déterminante pour induire des processus extrêmement non linéaires tels que l'ionisation multiphotonique et la génération d'harmoniques d'ordre élevé, deux phénomènes qui seront centraux dans cette thèse.

### Sources de rayonnement ultraviolet

De nombreuses sources de photons ont été développées en parallèle des sources laser au cours du XX<sup>ème</sup> siècle comme outil privilégié d'étude de la matière. La spectroscopie de photoionisation, parmi les autres techniques pour sonder la matière a largement bénéficié de ces avancées. L'apparition des synchrotrons dans les années 1950-1960, initialement conçus comme des accélérateurs de particules annulaires, a permis d'accéder à de

---

1. qui consiste à fixer la phase relative d'un grand nombre de modes longitudinaux de la cavité afin qu'ils interfèrent constructivement pour générer un train d'impulsions

nouveaux rayonnements allant de l'IR aux rayons X durs. Jusqu'aux années 1980, le rayonnement synchrotron était utilisé de façon parasitaire (synchrotrons de 1<sup>ère</sup> génération). Ces grands instruments (de plusieurs centaines de mètres de diamètre) ont ensuite été perfectionnés pour augmenter la brillance moyenne et l'intervalle spectral accessibles sur leurs lignes de lumière. Ils permettent d'effectuer de la spectroscopie de photoémission grâce à des impulsions accordables, très stables et étroites spectralement et à haute fréquence (MHz). La durée d'impulsion sur synchrotron est cependant de l'ordre de la picoseconde, et ne permet pas d'accéder aux dynamiques plus rapides. D'autres sources dérivées des synchrotrons, les lasers à électrons libres (FEL pour *Free Electron Laser* – reposant sur un effet mis en évidence par [Madey \(1971\)](#)) – émergent et permettent de générer des impulsions beaucoup plus brèves et énergétiques, mais à des taux de répétition de quelques dizaines de Hz (LCLS) à quelques kHz (European XFEL). Les jouvences en cours feront monter les cadences au MHz.

### Spectroscopie de photoionisation

En même temps que les sources de photons se perfectionnent, les outils pour caractériser les particules chargées issues de la photoionisation et les techniques pour accéder aux dynamiques ultrabrèves se développent.

Les spectromètres permettent la détection de photoions et de photoélectrons avec une résolution spectrale croissante ([Kruit et Read, 1983](#)). Certains permettent de plus d'accéder à des informations supplémentaires, telles que le moment des particules chargées ([Eppink et Parker, 1997](#)) voire détectent les ions et électrons en coïncidence ([Ullrich et al., 1997](#) ; [Dörner et al., 2000](#) ; [Lebech et al., 2002](#)).

Toutes ces techniques permettent ainsi d'accéder à des informations extrêmement précises sur la photoionisation. Des expériences dites *complètes* menées sur synchrotrons accèdent ainsi aux amplitudes et phases relatives des dipôles de transition associés aux différentes ondes partielles du continuum. En parallèle de ces études spectrales, des études dans le domaine temporel accèdent aux dynamiques femtosecondes atomiques et moléculaires grâce aux sources laser ultrabrèves et des schémas de type pompe-sonde ([Zewail, 1988](#)).

### Sources d'impulsions attosecondes

Ce n'est qu'à partir des années 2000 que ces schémas pompe-sonde ont pu être transposés dans le domaine attoseconde et permettre dans un premier temps la caractérisation des impulsions sub-femtoseconde.

Ceci est devenu possible grâce à ces dernières améliorations au niveau des sources laser, grâce à la génération d'harmoniques d'ordre élevé (abrégé en HHG, acronyme anglais pour *High Harmonic Generation*) qui a été mise en évidence par [McPherson et al. \(1987\)](#) et [Ferray et al. \(1988\)](#) en focalisant des impulsions de l'ordre de la picoseconde très

intenses sur un gaz cible. Ce processus extrêmement non-linéaire permet de générer des impulsions dont le spectre s'étend sur plusieurs dizaines d'électron-volts – et donc, dans l'extrême ultra-violet (XUV).

La caractérisation temporelle de ces impulsions était alors impossible, car les processus de caractérisation usuels pour les sources laser ne pouvaient pas être utilisés avec des impulsions XUV. Ces impulsions suscitaient déjà un grand intérêt car leur grande largeur spectrale et la nature cohérente du processus de génération en faisait la première source cohérente dans le domaine XUV. Le développement de la spectroscopie d'électrons pour les transitions à deux photons XUV+IR a ouvert la voie à la caractérisation temporelle d'abord à l'échelle femtoseconde pour des harmoniques isolées (Schins et al., 1996 ; Glover et al., 1996) puis à l'échelle attoseconde pour le peigne d'harmoniques. En effet, il avait été remarqué très tôt que les propriétés du spectre harmonique suggéraient une durée d'impulsion attoseconde (Farkas et Tóth, 1992 ; Harris et al., 1993). La caractérisation de ces impulsions est finalement réalisée au début des années 2000, dans le cas d'impulsions attosecondes isolées par Hentschel et al. (2001) et dans le cas de trains d'impulsions par Paul et al. (2001).

Une fois les structures temporelle et spectrale des impulsions XUV obtenues par HHG bien connues, et lorsque ces sources ont été maîtrisées de façon routinière, elles sont notamment devenues une source de photons pour la spectroscopie à l'échelle de temps attoseconde.

### **Etude de la photoionisation résolue temporellement**

Avec la maîtrise et le raffinement des techniques de métrologie attoseconde, il est devenu possible d'accéder à la phase de diffusion des photoélectrons sur le potentiel ainsi qu'aux délais de diffusion de Wigner (1955).

Les premières expérimentations utilisant des impulsions attosecondes isolées pour accéder à des délais de diffusion ont été effectuées dans les solides (Cavaliere et al., 2007) et dans des gaz rares (Schultze et al., 2010). La spectroscopie RABBIT, impliquant des trains d'impulsions attosecondes, a ensuite été utilisée, en particulier sur des cibles atomiques et dans des molécules (Haessler et al., 2009). Elle permet notamment d'étudier des processus résonants, comme la résonance sous le seuil  $1s3p$  dans l'hélium (Swoboda et al., 2010), des structures spectrales particulières telles que le minimum de Cooper de l'argon (Klunder et al., 2011 ; Guénot et al., 2012 ; Alexandridi et al., 2021) et de reconstruire complètement le profil temporel d'un paquet d'ondes électronique, par exemple dans la résonance d'autoionisation de l'hélium (Gruson et al., 2016).

Toutes les études mentionnées ci-dessus étaient intégrées angulairement, c'est-à-dire que les électrons émis dans toutes les directions étaient moyennés sur le détecteur. A partir de 2016 émerge la possibilité de mesurer les délais d'ionisation résolus angulairement en combinant la technique RABBIT avec la spectrométrie de moment. Notons qu'une première étude pionnière a été tout d'abord proposée par Aseyev et al. (2003) dans un spectromètre à électrons capable de résoudre les angles d'émission pour caractériser les trains d'impulsions attosecondes. Des premières études de photoémission résolue angu-

lairement dans des atomes sont proposées par Heuser et al. (2016) et Cirelli et al. (2018). Dans les molécules, Beaulieu et al. (2017) et Vos et al. (2018) montrent l'anisotropie des délais de photoionisation due à la forme complexe du potentiel moléculaire.

Enfin, des études intégrées angulairement mais résolues en spin commencent aussi à apparaître (Jordan et al., 2017 ; Fanciulli et al., 2017) afin d'avoir une vision la plus complète possible des canaux en jeu pendant la photoémission.

## Objectifs et contenu de cette thèse

Les travaux de cette thèse ont été menés au sein du groupe AttoPhysique du Laboratoire Interactions, DYnamiques et Lasers (LIDYL) au CEA Saclay, sur la plateforme ATTO-Lab.

L'objectif de cette thèse était de mener des études de dynamiques résolues aux échelles de temps attoseconde et femtoseconde en utilisant comme sonde des transitions multiphotoniques. Plus précisément, nous avons sondé la dissociation de l'iodométhane et la photoionisation de l'hélium résonant. Une part importante du travail a également été consacrée au développement et la caractérisation de l'instrumentation mise en place sur la ligne laser à 1 kHz sur ATTOLab.

Dans le premier chapitre, les processus et concepts fondamentaux rencontrés dans ce manuscrit sont détaillés, ainsi que le montage expérimental permettant la génération d'harmoniques d'ordre élevé. Une campagne d'expérience sur la génération d'harmoniques à deux couleurs pour générer des impulsions attosecondes isolées est également présentée.

Le deuxième chapitre décrit l'instrumentation nécessaire pour les études de photoionisation menées dans le cadre de cette thèse, et en particulier le fonctionnement des spectromètres à photoélectrons de la ligne SE1. La résolution du spectromètre à électrons à bouteille magnétique est tout d'abord mesurée, puis utilisée pour caractériser la résolution spectrale du spectromètre imageur de vecteur vitesse développé dans le cadre de la thèse de Dominique Platzner (2020) en collaboration avec Lionel Poisson (LIDYL/ISMO, Université Paris-Saclay).

L'étude de la dissociation femtoseconde de la molécule d'iodométhane par un schéma pompe-sonde est présentée dans le troisième chapitre. Cette étude a été effectuée en collaboration avec le groupe de Marc Simon, du Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement (LCPMR, Sorbonne Université) et de Denis Cubaynes (ISMO). La dépendance temporelle des pics de photoélectrons générés par absorption multiphotonique est étudiée et permet de sonder le début du processus de photodissociation. Des simulations ont également été menées par Basile Wurmser (2021) et Jérémie Caillat (LCPMR) et per-

mettent de comprendre une partie des processus en jeu. Ce travail est toujours en cours.

Le quatrième chapitre présente la technique interférométrique dite RABBIT qui permet de caractériser les impulsions attosecondes. Cette technique permet également d'accéder à la phase de diffusion des photoélectrons et à leurs délais de photoionisation, dont l'origine est également discutée. Sont ensuite détaillées les extensions de cette technique à la résolution spectrale (Rainbow RABBIT), qui permet de reconstruire la dépendance temporelle d'un paquet d'onde électronique résonant ainsi que sa version résolue angulairement.

Enfin, dans le cinquième chapitre, une étude détaillée de la photoémission attoseconde de l'hélium est présentée sur une large gamme spectrale, incluant des transitions résonantes et non résonantes. La technique Rainbow RABBIT résolue angulairement démontre ici toutes ses potentialités. Ces travaux ont été menés en collaboration avec Lionel Poisson pour la partie expérimentale et avec Richard Taïeb et Jérémie Caillat (LCPMR) pour la partie théorique. La dépendance angulaire et spectrale complète des paquets d'ondes résonant et non résonant est extraite des données expérimentales et comparée avec des simulations, ce qui constitue le résultat principal de cette thèse. La transformée de Fourier inverse permet alors de reconstruire le "film 3D" de l'ionisation résonante et non résonante de l'hélium.



---

# Processus fondamentaux et aspects expérimentaux

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps décrire les aspects théoriques et expérimentaux des processus d'ionisation en champ fort et de la génération de trains d'impulsions attosecondes, qui seront utilisés dans le cadre des études menées dans cette thèse (voir chapitre 5). Pour générer ces harmoniques, le gaz cible est placé en présence d'un champ très intense, appelé champ fort, généré par des impulsions laser généralement infrarouge (IR). Deux processus sont alors observés. Le champ IR peut arracher des électrons par effet multiphotonique (ou par effet tunnel), ce qui déclenche un processus d'ionisation au-dessus du seuil – connu sous le nom d'ATI pour *Above-Threshold Ionization* en anglais, (Agostini et al., 1979). Un autre processus, crucial pour nos études, a également lieu : la génération d'harmoniques d'ordre élevé (notée ici HHG selon l'acronyme anglais pour *High Harmonic Generation*) (McPherson et al., 1987 ; Ferray et al., 1988). La structure temporelle de ces impulsions XUV peut être sous la forme d'un train d'impulsions attosecondes (Paul et al., 2001) ou d'une impulsion attoseconde isolée (Hentschel et al., 2001) selon les conditions de génération.

Dans une seconde partie, nous détaillerons une étude de la HHG visant à la génération d'impulsions attosecondes isolées et intenses par synthèse d'onde, i.e. par somme de deux impulsions IR à 800 et 1300 nm. L'implémentation d'une telle source d'impulsions attosecondes sur la ligne laser SE1 a été étudiée par Margherita Turconi (alors post-doctorante au LIDYL) et Stefan Haessler (Laboratoire d'Optique Appliquée, Palaiseau). Des essais expérimentaux, appuyés par des simulations ont ainsi été initiés en amont de ma thèse. Dans ce chapitre, l'analyse des données expérimentales et des simulations de la HHG à deux couleurs sont ainsi détaillées. Cette étude constitue une première étape vers la génération d'impulsions attosecondes isolées intenses sur la ligne SE1.

## 1.1 Interactions en champ fort

Les processus d'ionisation en champ fort au dessus du seuil (ATI) et de génération d'harmoniques d'ordre élevé peuvent être décrits avec un modèle semi-classique appelé modèle en trois étapes mis en place par [Schafer et al. \(1993\)](#) et [Corkum \(1993\)](#). Ces modèles permettent de comprendre le comportement qualitatif des spectres de photons ou de photoélectrons obtenus.

Ces modèles peuvent ensuite être complétés par des traitement quantiques afin d'accéder à des informations quantitatives sur les processus en jeu, comme le modèle *Strong Field Approximation* (SFA) établi à la suite du modèle à trois étapes semi-classique. Les études [Lewenstein et al. \(1994\)](#) et [Lewenstein et al. \(1995\)](#) complètent ainsi les modèles permettant de comprendre respectivement la génération d'harmoniques d'ordre élevé et l'ionisation multiphotonique "au-dessus du seuil".

Dans un premier temps, nous décrirons le processus d'ATI avec un modèle semi-classique, qui nous permettra de comprendre l'origine physique des structures observées dans le chapitre 3.

Nous décrirons ensuite la génération d'harmoniques d'ordre élevé avec ce même modèle semi-classique, puis avec un modèle SFA afin de comprendre plus finement l'origine et les propriétés des rayonnements XUV permettant nos études.

### Position du problème

Dans cette partie, nous allons considérer le cas d'un atome d'argon, modélisé hydrogénoïde (un seul électron) et à une dimension. L'atome est initialement placé dans son état fondamental, d'énergie  $-I_p$ .

Nous considérons dans un premier temps l'émission dans le cas d'un **atome unique**. Les effets macroscopiques seront discutés dans la partie 1.1.2.3.

L'électron est alors soumis au potentiel coulombien du noyau :

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

avec  $q_e$  la charge élémentaire,  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide et  $|x|$  la distance électron-noyau. Ceci est illustré Figure 1.1 (a) avec les valeurs numériques d'énergies et de distances de l'atome d'argon, le modèle pouvant être généralisé notamment aux gaz rares.

L'amplitude du champ électrique qui y est associé s'écrit  $\mathbf{F}_{\text{at}} = -\nabla V_{\text{at}}$  et peut être estimée en prenant  $|x| = a_0$  avec  $a_0$  le rayon de la première orbite de Bohr et vaut :

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

ce qui correspond à une unité atomique de champ. L'intensité  $I_{\text{at}}$  associée à ce champ atomique est de  $3,5 \times 10^{16} \text{ W.cm}^{-2}$ .

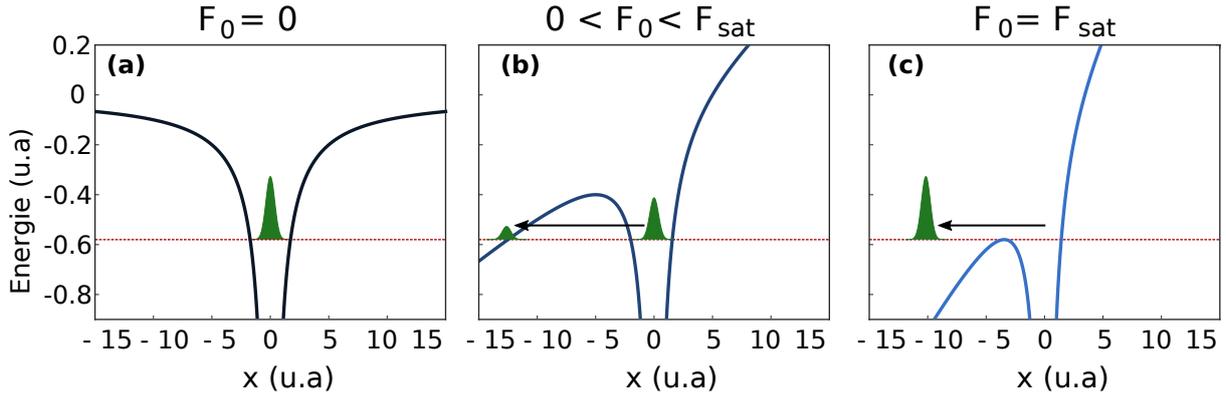


FIGURE 1.1 – Potentiel ressenti par un électron dans l'argon ( $I_p = 15,76 \text{ eV} = 0,58 \text{ u.a.}$ ) (a) en l'absence de champ électrique, (b) en présence d'un champ  $F_0 = 0,04 \text{ u.a.}$  ( $I = 5,5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ), (c) en présence d'un champ à l'éclairement de suppression de barrière de l'argon  $F_0 = F_{\text{sat}} = 0,084 \text{ u.a.}$  ( $I = 2,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ). D'après [Barreau \(2017\)](#).

## Ionisation

L'atome est excité par un champ laser infrarouge intense  $\mathbf{F}$  polarisé linéairement selon  $\mathbf{u}_x$  et de pulsation  $\omega$  (ou longueur d'onde  $\lambda$  ou encore période  $T_L$ ). Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, ce champ dépend uniquement du temps et s'écrit

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

L'énergie totale de l'électron vaut alors :

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

Si le champ laser est suffisamment intense, le second terme de cette dernière équation ne peut pas être traité de façon perturbative. En pratique, c'est l'intensité du laser qui est considérée. Elle est liée à son amplitude  $F$  par la relation :

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

L'intensité est considérée comme non-négligeable devant  $I_{at}$  lorsqu'elle atteint environ  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , ce qui nécessite alors un traitement non-perturbatif. Le champ laser abaisse la barrière de potentiel ressenti par l'électron, qui peut alors la traverser par effet tunnel avec une certaine probabilité, comme illustré Figure 1.1 (b). Cette probabilité dépend de la forme du potentiel considéré (donc de l'espèce atomique ou moléculaire), de l'intensité du laser et de la durée du cycle laser.

Pour une certaine intensité du laser  $I_{BS}$ , ce dernier peut supprimer la barrière du potentiel d'ionisation ([Augst et al., 1989](#)), ce qui est illustré Figure 1.1 (c). Cette valeur peut être déterminée en résolvant l'équation  $E_{\text{tot}}(x, t) = I_p$  : on montre alors que cette intensité vaut :

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

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

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

Lorsque l'intensité du laser atteint ou dépasse  $I_S$ , les atomes sont ionisés et les électrons diffusent dans le continuum.

Ces intensités de saturation pour différents gaz sont rassemblées dans le Tableau 1.1.

Un régime particulièrement intéressant est le régime intermédiaire de l'ionisation tunnel. Pour l'atteindre, il faut prendre en compte la dépendance temporelle du champ laser, qui oscille à la pulsation  $\omega$  : pour que l'ionisation tunnel puisse avoir lieu, il faut que l'électron ait le temps suffisant pour franchir la barrière. Le paramètre de Keldysh (1965) permet de quantifier le régime auquel l'électron est soumis. Ce paramètre est défini comme :

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

avec  $U_p$  l'énergie pondéromotrice du champ :

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

Cette énergie pondéromotrice correspond à l'énergie cinétique moyenne que le champ laser peut transmettre à l'électron en un cycle optique. Elle peut être calculée à partir de paramètres expérimentaux grâce à l'approximation

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

Plusieurs régimes sont identifiés selon la valeur du paramètre de Keldysh.

- $\gamma > 1$  correspond au régime multiphotonique : l'énergie pondéromotrice du champ est trop faible par rapport au potentiel d'ionisation pour permettre à l'électron d'être ionisé en régime tunnel et l'absorption de plusieurs photons est alors le processus ionisant le plus probable.
- $\gamma < 1$  correspond à un régime d'ionisation tunnel.
- $\gamma \ll 1$  correspond à un régime de suppression de barrière par le champ laser.

### Dynamique de l'électron dans le continuum

Considérons le cas de l'ionisation tunnel. Une fois dans le continuum, la dynamique de l'électron peut être décrite de façon classique. En supposant que l'électron ne subit plus l'influence du cœur ionique, l'équation de Newton appliquée à l'électron projetée selon  $\mathbf{u}_x$  devient

$$m_e \frac{\partial v}{\partial t} = -q_e F(t) = +q_e \frac{\partial A}{\partial t} \quad (1.10)$$

$$\implies p = \frac{\partial}{\partial t} (m_e v - q_e A) = 0, \quad (1.11)$$

avec  $A(t) = -\frac{F_0}{\omega} \sin(\omega t)$  la projection selon  $\mathbf{u}_x$  du potentiel vecteur et  $p$  le moment canonique, qui est conservé au cours du temps. L'instant d'ionisation est noté  $t_i$  et on suppose que l'électron est émis en  $x(t_i) = 0$  (c'est-à-dire que l'on néglige le mouvement à travers la barrière tunnel) avec une vitesse initiale nulle  $v(t_i) = 0$ . En intégrant l'équation (1.11) une première fois on obtient :

$$v(t) = -\frac{q_e F_0}{m_e \omega} [\sin(\omega t) - \sin(\omega t_i)], \quad (1.12)$$

puis une seconde fois :

$$x(t) = \frac{q_e F_0}{m_e \omega^2} [\cos(\omega t) - \cos(\omega t_i)] + \frac{q_e F_0}{m_e \omega} \sin(\omega t_i) (t - t_i). \quad (1.13)$$

La position de l'électron est ainsi calculée et oscille au cours du temps. Trois situations sont alors possibles :

- l'électron diffuse directement hors du potentiel ;
- l'électron retourne en  $x = 0$  où il est rediffusé ;
- l'électron retourne en  $x = 0$  et recombine avec son ion parent en émettant un photon XUV.

La réalisation de ces différentes situations dépend des paramètres du champ laser, de l'instant  $t_i$  et du potentiel atomique et, pour la recombinaison/rediffusion, présente un caractère probabiliste. Les deux premières situations correspondent au processus d'ATI et la dernière à la génération d'harmoniques d'ordre élevé.

#### 1.1.1 Cas de l'*Above Threshold Ionization*

Dans le cas où les paramètres sont tels que l'électron diffuse dans le continuum, ce processus se répète de façon cohérente à chaque extremum du cycle optique, soit deux fois par période optique. Les électrons étant émis dans des sens opposés selon le demi-cycle où ils sont émis, la périodicité effective est en fait celle du cycle optique. Spectralement, cela se traduit par l'obtention d'un spectre de photoélectrons qui présente des pics espacés de l'énergie de photon laser  $\hbar\omega$ .

Des spectres ATI typiques obtenus dans des gaz rares sont présentés Figure 1.2. Quelle que soit l'espèce considérée, ces spectres peuvent se décomposer en trois parties :

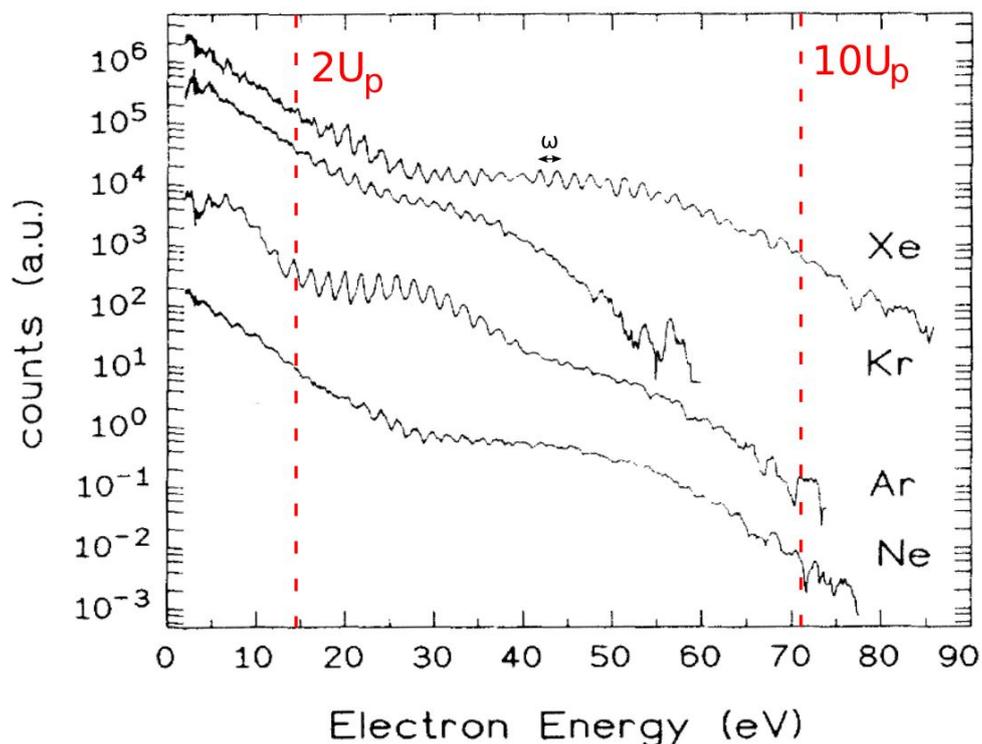


FIGURE 1.2 – Spectre ATI dans différents gaz, adapté de *Paulus et al. (1994)*. Mesures effectuées avec une longueur d'onde de 630 nm pour le laser, et une intensité de  $I = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , d'où une énergie pondéromotrice de 7,41 eV. L'échelle relative entre les différents gaz est arbitraire.

- pour des énergies d'électrons comprises entre 0 et  $2 U_p$ , l'intensité du signal décroît exponentiellement, cette région correspond aux électrons qui sont diffusés directement hors du potentiel atomique; par ailleurs, elle correspond aussi aux électrons issus d'un régime multiphotonique;
- pour des énergies d'électrons comprises entre 2 et  $10 U_p$ , l'intensité du signal marque un plateau; cette région correspond aux électrons qui ont été rediffusés par le potentiel et ont ainsi pu gagner plus d'énergie dans le champ laser;
- pour des énergies d'électrons au-delà de  $10 U_p$ , l'intensité du signal décroît de nouveau exponentiellement, l'énergie maximale pouvant être gagnée suite à la rediffusion étant dépassée.

Le paramètre de Keldysh dans ces conditions est proche de 1, et varie autour de cette valeur selon le gaz considéré (de 0,90 pour le xénon à 1,20 pour le néon).

Dans le cas de la spectroscopie par ATI présentée au chapitre 3, le paramètre de Keldysh vaut 6,8 (en prenant pour potentiel d'ionisation 9,54 eV et une intensité IR de  $1,7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ), ce qui place ces études dans un régime multiphotonique.

## 1.1.2 Génération d'harmoniques d'ordre élevé

### 1.1.2.1 Trajectoires de recombinaison semi-classiques

Dans les conditions permettant une éventuelle recombinaison de l'électron avec son ion parent, il est possible d'observer la génération d'harmoniques d'ordre élevé. Nous considérons ainsi le cas où l'électron, émis en  $x(t_i) = 0$  recombine à l'instant  $t_r < T_L$ . D'après l'équation (1.12), son énergie cinétique à cet instant devient :

$$E_c(t_r) = \frac{q_e^2 F_0^2}{2m_e \omega^2} [\sin(\omega t_r) - \sin(\omega t_i)]^2 \quad (1.14)$$

Cette fonction est tracée sur la Figure 1.3 en fonction de  $t_i$  (en bleu) ou  $t_r$  (en rouge).

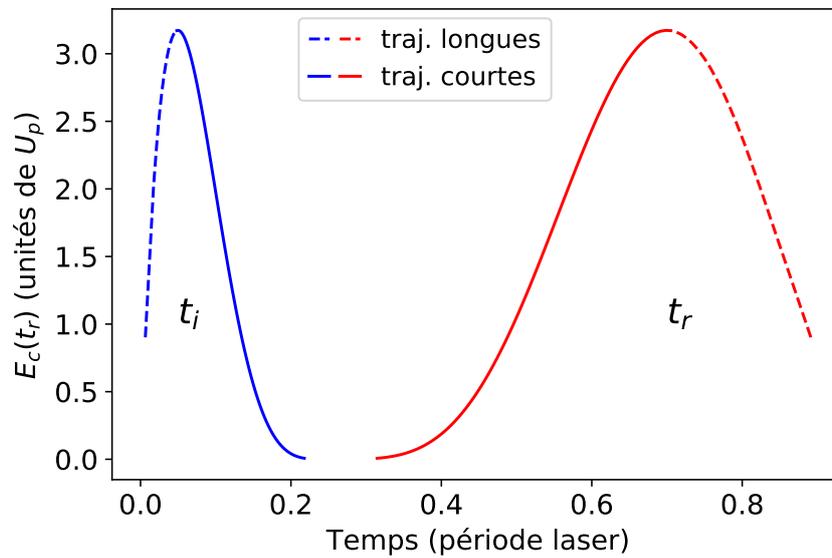


FIGURE 1.3 – Énergie cinétique de l'électron en  $t = t_r$  tracée en fonction de  $t_i$  (en bleu) ou  $t_r$  (en rouge). Les lignes pointillées et continues représentent respectivement les trajectoires longues et courtes. D'après [Platzer \(2020\)](#).

### Energie de coupure

L'énergie maximale des électrons à la recombinaison est de  $3,17 U_p$  (première observation dans des simulations par [Krause et al. \(1992\)](#)). L'énergie maximale des photons ainsi générés, appelée énergie de coupure, est ainsi de :

$$E_{\text{ph}}^{\text{max}} = I_p + 3,17 U_p \quad (1.15)$$

Pour augmenter l'énergie maximale accessible par HHG il est possible de jouer sur trois paramètres expérimentaux :

- utiliser un gaz avec un potentiel d'ionisation le plus élevé possible, au plus l'hélium de potentiel d'ionisation 24,59 eV;
- augmenter l'intensité du laser;

— augmenter la longueur d'onde du laser.

L'augmentation de l'intensité du champ laser est une solution utile sur un intervalle limité, puisqu'à une intensité laser trop élevée, on atteint  $I_{BS}$  : l'état fondamental est "vidé" instantanément, ne permettant plus la HHG.

Pour des impulsions laser multicycles, la HHG peut être limitée dès l'intensité de saturation, notée  $I_{sat}$ , dépendante du milieu et des conditions de génération. Elle correspond au fait que, même en régime tunnel, l'ionisation, faible sur un cycle, s'accumule d'un cycle à l'autre et peut complètement dépléter le milieu avant que le maximum de l'enveloppe ne soit atteint. L'utilisation d'impulsions IR comportant peu de cycles (*few-cycle pulses*) est l'une des solutions pour pallier cette difficulté.

Augmenter la longueur d'onde est également une stratégie permettant d'augmenter très efficacement l'énergie de coupure. C'est grâce à un laser à  $3,9 \mu\text{m}$  que [Popmintchev et al. \(2012\)](#) ont obtenu des spectres de photons records allant jusqu'à  $1,6 \text{ keV}$  en générant dans l'hélium avec une intensité de  $3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

### Trajectoires longues et courtes

La Figure 1.3 montre également que deux familles de trajectoires permettent d'accéder à une énergie cinétique donnée. Les deux familles de trajectoires sont appelées "courtes" (en traits pleins) et "longues" (en pointillés) selon la durée de l'excursion de l'électron dans le continuum. Pour la trajectoire courte (resp. longue), l'énergie augmente (resp. diminue) avec l'instant de recombinaison. Les harmoniques émises lors de ces différentes trajectoires ne présentent pas les mêmes propriétés spectrales et spatiales. A l'énergie de coupure, les deux types de trajectoires convergent.

### Structure spectrale

Le processus de génération d'harmoniques a lieu toutes les demi-périodes du champ de génération, initié par chaque extremum de l'amplitude du champ. La périodicité du processus à trois étapes (ionisation tunnel - propagation dans le continuum - recombinaison radiative) est ainsi de  $T_L/2$ . Spectralement, cela se traduit par une périodicité de  $2\omega$  pour le spectre généré. Le milieu de génération, gazeux, est de plus centro-symétrique : ainsi seules les harmoniques impaires sont émises. La forme typique d'un spectre d'harmoniques générées par une impulsion IR longue est présentée dans la Figure 1.4.

Le modèle semi-classique, qui consiste à traiter classiquement la diffusion et la recombinaison de l'électron initiées par l'ionisation tunnel avec l'équation de Newton permet de comprendre qualitativement les propriétés des spectres XUV émis lors du processus de HHG. Il permet également d'accéder à la fréquence de coupure et aux instants d'émission et de recombinaison des électrons.

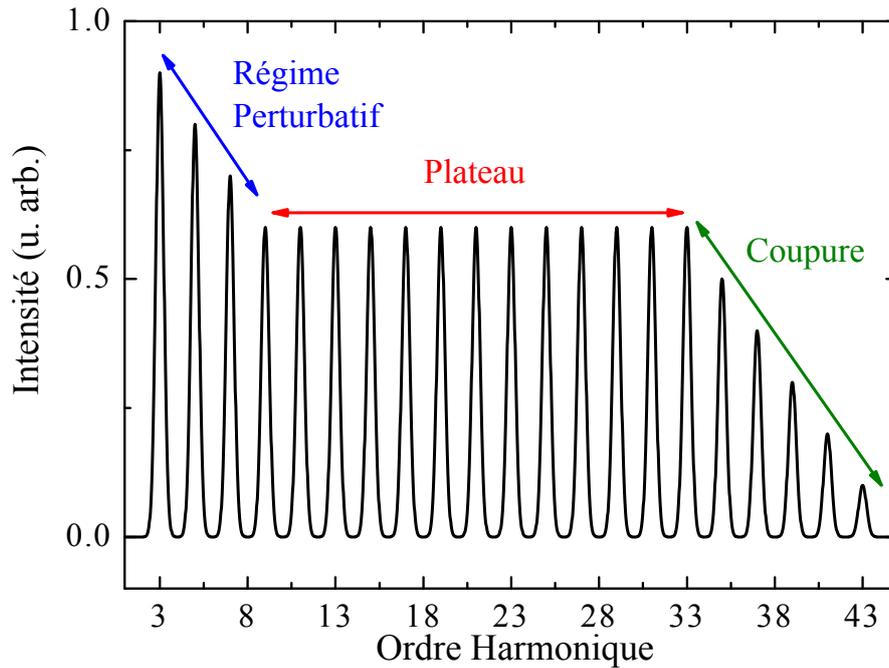


FIGURE 1.4 – Spectre typique obtenu par génération d'harmoniques d'ordre élevé. Les harmoniques d'ordres les plus bas sont générées avec une grande efficacité qui décroît jusqu'à atteindre un plateau où l'efficacité reste constante avec l'ordre considéré. A partir de l'énergie de coupure, l'efficacité de génération s'effondre. D'après Gruson (2015).

### 1.1.2.2 Modèle quantique

Le modèle semi-classique ne permet cependant pas de décrire quantitativement le processus de génération : il est nécessaire de prendre en compte l'ionisation tunnel, la diffusion du paquet d'ondes électronique (POE) et les interférences entre les différentes trajectoires quantiques. Un traitement quantique a ainsi été proposé par Lewenstein et al. (1994) dans le cadre de l'approximation SFA.

On se place de plus dans le cadre de l'approximation **d'un seul électron actif**. L'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit alors, en fonction de la position de l'électron  $\mathbf{x}$  :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{x}, t)\rangle = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{at}}(\mathbf{x}) + q_e \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{x} \right] |\Psi(\mathbf{x}, t)\rangle \quad (1.16)$$

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

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

Le spectre émis correspond à la transformée de Fourier du moment dipolaire à l'instant de recombinaison  $t_r$ , noté  $\mathbf{x}(t_r) = -q_e \langle \Psi(t_r) | \mathbf{x} | \Psi(t_r) \rangle$  :

$$\mathbf{x}(\Omega_q) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{x}(t_r) e^{i\Omega_q t_r} dt_r \quad (1.17)$$

À l'instant  $t_r$  de recombinaison, le moment dipolaire vaut :

$$\mathbf{x}(t_r) = -q_e \int_0^{t_r} dt_i \int d\mathbf{p} \underbrace{\mathbf{d}^*(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_r))}_{\text{recombinaison}} \underbrace{\exp\left[\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{p}, t_i, t_r)\right]}_{\text{propagation dans le continuum}} \underbrace{\mathbf{F}(t_i) \mathbf{d}(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_i))}_{\text{ionisation}} + \text{c.c.} \quad (1.18)$$

Les termes qui composent cette intégrale correspondent aux trois étapes du processus de génération.

**Ionisation** À l'instant  $t_i$ , le champ  $\mathbf{F}(t_i)$  est à l'origine d'une transition dipolaire, d'élément de matrice  $\mathbf{d}(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_i))$ . Une partie de la population est transférée de l'état fondamental à un état du continuum d'impulsion  $\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_i)$  – en notant  $\mathbf{p}$  le moment canonique de l'électron et  $\mathbf{A}$  le potentiel vecteur.

**Propagation dans le continuum** Entre les instants d'émission  $t_i$  et de recombinaison  $t_r$ , l'électron se propage dans le continuum en accumulant la phase

$$\frac{1}{\hbar} S(\mathbf{p}, t_i, t_r) = -\frac{1}{\hbar} \int_{t_i}^{t_r} dt' \left[ \frac{(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t'))^2}{2m_e} + I_p \right], \quad (1.19)$$

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

**Recombinaison** À l'instant  $t_r$ , le POE recombine avec l'état fondamental, avec une amplitude de  $\mathbf{d}^*(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_r))$

Le spectre de photoélectron émis est alors, en effectuant la transformée de Fourier de l'équation (1.18) :

$$\mathbf{x}_q = \frac{1}{T_L} \int_0^{T_L} dt_r \mathbf{x}(t_r) \exp[iq\omega t_r] = \int_0^{T_L} dt_r \int_0^{t_r} dt_i \int d\mathbf{p} \mathbf{b}(\mathbf{p}, t_i, t_r) \exp[i\Phi_q(\mathbf{p}, t_i, t_r)] \quad (1.20)$$

avec  $\mathbf{b}$  l'amplitude de chaque contribution associée à la phase

$$\Phi_q(\mathbf{p}, t_i, t_r) = q\omega t_r - \frac{1}{\hbar} \int_{t_i}^{t_r} dt' \left[ \frac{(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t'))^2}{2m_e} + I_p \right]. \quad (1.21)$$

Cette somme est effectuée sur tous les instants d'ionisation, tous les instants de recombinaison et tous les moments canoniques, c'est-à-dire sur toutes les trajectoires électroniques. Il en existe une infinité, mais en ne prenant en compte que les trajectoires qui contribuent significativement à l'émission, il est possible de simplifier le calcul.

L'amplitude de probabilité de la HHG peut être représentée comme la superposition cohérente de tous les chemins à la manière d'une intégrale des chemins de Feynman; le poids de chacun d'entre eux est alors un complexe dont la phase est donnée par leurs intégrales d'action classiques respectives (Salières et al., 2001).

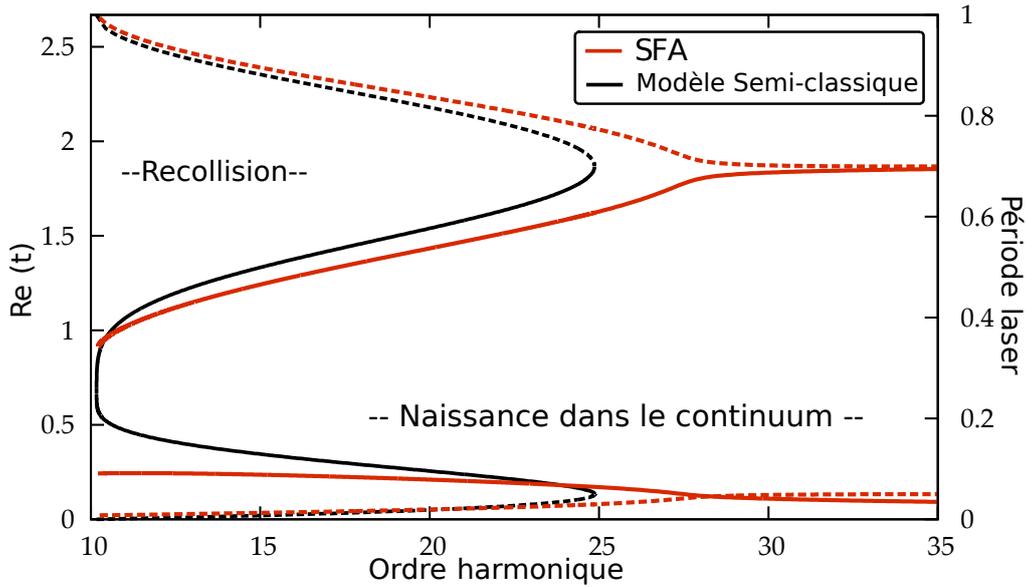


FIGURE 1.5 – Instants d'ionisation et de recombinaison en fonction de l'énergie du photon émis calculés par le modèle semi-classique (noir) et le modèle quantique (rouge) dans l'argon avec un champ laser à 800 nm d'intensité  $2,5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>. D'après (Barreau, 2017).

Pour déterminer quelles sont les contributions significatives, on applique alors le principe de la phase stationnaire : seuls les chemins dont la phase  $\Phi_q(\mathbf{p}, t_i, t_r)$  varie peu en fonction de  $\mathbf{p}$ ,  $t_i$  et  $t_r$  auront du poids dans la génération. Ainsi, les chemins d'intérêt vérifient les équations de point de selle suivantes :

$$\nabla_{\mathbf{p}} \Phi_q(\mathbf{p}, t_i, t_r) = -\frac{1}{m_e \hbar} \left[ \mathbf{p}(t_r - t_i) + q_e \int_{t_i}^{t_r} dt' \mathbf{A}(t') \right] = \mathbf{0} \quad (1.22)$$

$$\frac{\partial \Phi_q(\mathbf{p}, t_i, t_r)}{\partial t_i} = \frac{1}{\hbar} \left[ \frac{(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_i))^2}{2m_e} + I_p \right] = 0 \quad (1.23)$$

$$\frac{\partial \Phi_q(\mathbf{p}, t_i, t_r)}{\partial t_r} = q\omega - \frac{1}{\hbar} \left[ \frac{(\mathbf{p} + q_e \mathbf{A}(t_r))^2}{2m_e} + I_p \right] = 0. \quad (1.24)$$

où

- l'équation (1.22) indique que l'électron revient à sa position initiale;
- l'équation (1.23) correspond à la conservation de l'énergie à l'instant d'ionisation. Le POE a alors une énergie cinétique négative et un instant d'ionisation  $t_i$  complexe du fait de l'ionisation tunnel;
- l'équation (1.24) correspond à la conservation de l'énergie à l'instant de recombinaison.

La partie réelle des instants d'ionisation et de recombinaison en fonction de l'ordre harmonique dans le cas de la HHG dans l'argon avec un champ laser à 800 nm d'intensité  $2,5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> est présentée Figure 1.5. Dans cette figure, les deux modèles sont

comparés. Comme dans le cas du modèle semi-classique, les deux familles de trajectoires "longues" et "courtes" contribuant à une même énergie de photon existent et convergent à proximité de l'énergie de coupure (Mairesse et al., 2003 ; Mairesse, 2005). A chaque énergie harmonique dans le plateau, la somme cohérente des contributions des deux familles induit des interférences constructives ou destructives suivant leur phase relative, un processus appelé QPI (*Quantum Path Interferences*) (Zaïr et al., 2008).

La loi de coupure a une nouvelle expression dans le modèle SFA (Lewenstein et al., 1994) :

$$E_{\text{ph}}^{\text{max}} = f\left(\frac{I_p}{U_p}\right) + 3,17 U_p \quad (1.25)$$

où  $f$  est un facteur dépendant du rapport  $I_p/U_p$  variant de 1,32 à 1,2 lorsque la rapport  $I_p/U_p$  varie de 1 à 4.

### 1.1.2.3 Aspects macroscopiques

La génération d'harmoniques d'ordre élevé est en pratique effectuée non sur un atome unique mais dans un gaz. La cohérence entre les différents points sources au sein du gaz est un aspect crucial de la structure temporelle mais aussi spatiale de la HHG. Comme dans le cas de l'optique non-linéaire classique, un accord de phase est nécessaire pour que le processus de génération soit efficace.

#### Accord de phase

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

$$\Delta \mathbf{k} = q \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_q, \quad (1.26)$$

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

$$\Delta \mathbf{k} = \Delta \mathbf{k}_g + \Delta \mathbf{k}_d + \Delta \mathbf{k}_n + \Delta \mathbf{k}_p. \quad (1.27)$$

Le premier terme

$$\Delta \mathbf{k}_g \sim -\frac{q}{z_R} \mathbf{u}_z, \quad (1.28)$$

avec  $z_R$  la longueur de Rayleigh, vient de la géométrie focalisée qui induit une phase de Gouy sur le laser et l'harmonique générée. Il dépend de l'ouverture numérique du faisceau laser (diamètre et longueur focale) focalisé dans le milieu de génération et sa norme est négative. Le second terme,  $\Delta \mathbf{k}_d$ , vient de la phase  $\Phi_q^i$  du moment dipolaire définie précédemment et s'écrit :

$$\Delta \mathbf{k}_d \approx -\alpha_q^i \frac{\partial I_L}{\partial z} \mathbf{u}_z, \quad \alpha_q^i > 0 \quad (1.29)$$

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

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

$$\begin{cases} \Delta \mathbf{k}_n = \frac{q\omega}{c}(n_0 - n_q) \mathbf{u}_z \\ \Delta \mathbf{k}_p = \frac{q\omega}{c}(n_0^p - n_q^p) \mathbf{u}_z \end{cases} \quad (1.30)$$

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

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

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

### Longueur du milieu de génération

Pour un accord de phase parfait ( $\Delta \mathbf{k} = 0$ ), le signal harmonique augmente avec  $L^2$  où  $L$  est la longueur du milieu de génération. Cette longueur doit être comparée à plusieurs grandeurs caractéristiques pour déterminer l'efficacité de génération (Constant et al., 1999) :

- la longueur de cohérence  $L_{\text{coh}} = \pi / \|\Delta \mathbf{k}\|$
- la longueur d'absorption du milieu  $L_{\text{abs}} = 1 / \sigma_q \rho$  où  $\sigma_q$  est la section efficace d'absorption à l'énergie  $q\hbar\omega$  et  $\rho$  la densité de gaz.

La plus petite de ces longueurs sera limitante pour l'efficacité de génération. Pour maximiser l'efficacité de conversion, il est souhaitable d'être limité par l'absorption (grande longueur de cohérence et grand milieu de génération). La réabsorption conduit en effet à une saturation de l'émission harmonique indépendamment de la pression (Constant et al., 1999). Ces derniers indiquent ainsi des conditions d'optimisation permettant d'obtenir au moins la moitié de la valeur de saturation maximale :  $L > 3L_{\text{abs}}$  et  $L_{\text{coh}} > 5L_{\text{abs}}$ .

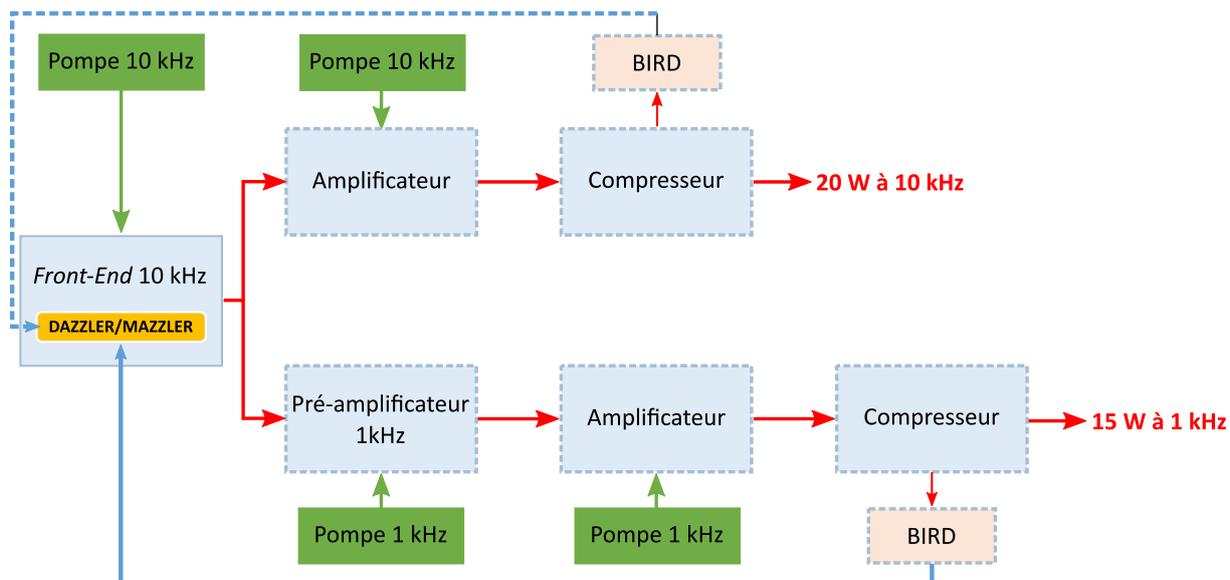


FIGURE 1.6 – Schéma du système laser FAB 1-10, d'après Platzer (2020) et Golinelli (2019).

## 1.2 Dispositif expérimental

Les résultats expérimentaux présentés dans cette thèse ont été obtenus sur la salle SE1 (Salle Expérimentale à 1 kHz) de la plateforme ATTOLab au CEA-Saclay.

### 1.2.1 Source laser

Cette plateforme est composée de deux lignes laser, Femtosecond-Attosecond Beam-lines (FAB) à 1 et 10 kHz. Les premières étapes de conditionnement du laser sont communes aux deux lignes ; son fonctionnement est décrit dans Golinelli et al. (2019) et schématisé Figure 1.6.

Ce double système a été développé par la société Amplitude Technologie en collaboration avec le LIDYL dans le cadre du laboratoire commun Impulse.

Son fonctionnement est basé sur la technique de *Chirped Pulse Amplification* (CPA) (Strickland et Mourou, 1985).

#### Front-end

La première étape de la production d'impulsions femtosecondes est un laser *front end* à 10 kHz, qui produit les impulsions "graines" (*seed*) qui vont alimenter les lignes d'amplification à 1 et 10 kHz. Son fonctionnement est détaillé dans Golinelli et al. (2017).

Il est constitué d'un oscillateur (Femtolaser Rainbow CEP4) qui produit des impulsions à 75 MHz, stabilisées en CEP, qui sont étirées grâce à un réseau pour allonger leur durée à plusieurs centaines de picosecondes.

Un filtre dispersif acousto-optique programmable (abrégé en AOPDF) appelé Dazzler permet de contrôler la dispersion et la CEP et en particulier de précompenser la dispersion introduite dans le reste de la chaîne d'amplification.

Les impulsions sont ensuite amplifiées une première fois en passant dans un amplificateur à six passages appelé *Booster*. Une cellule de Pockels (sorte de lame d'onde contrôlée électriquement) permet de réduire le taux de répétition à 10 kHz. L'amplification est assurée par un premier cristal de saphir dopé au titane (Ti :Sa) pompé par un laser Continuum MESA 10 kHz, lui-même pompé par diodes.

Un second amplificateur, appelé *Regenerative amplifier* constitué de deux cristaux Ti :Sa, également pompés par des MESA, et de deux cellules de Pockels permet d'augmenter encore l'intensité des impulsions tout en minimisant les effets de lentille thermique grâce à cette architecture double. A la sortie de cet étage d'amplification, un second filtre acousto-optique (AOPGCF) appelé *Mazzler* permet de limiter la réduction de la bande spectrale du gain de la cavité et permet une amplification sur une large bande spectrale.

Il est éventuellement possible de modifier le réglage de ce système *Dazzler-Mazzler* afin de réduire la bande spectrale amplifiée et de varier légèrement la longueur d'onde de l'IR afin d'accorder les harmoniques d'ordre élevé générées pour atteindre des résonances. C'est une technique mise en œuvre notamment à Lund ([Swoboda et al., 2010](#)) mais qui affecte l'ensemble des lignes alimentées par le *front-end* dans le cas de notre double système, d'où le choix d'autres techniques pour atteindre des résonances dans les travaux présentés ici.

### Lignes laser FAB1 et FAB10

Le diamètre du faisceau est ensuite agrandi en sortie du *front-end* afin de ne pas endommager les optiques en aval. Les impulsions qui en résultent sont ensuite séparées en deux et suivent une ou deux étapes d'amplification avant d'être recomprimées par des compresseurs à réseaux, placés dans deux salles expérimentales différentes, pour fournir

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

Les deux lignes ont des impulsions centrées à 800 nm, stabilisées en CEP et de durée 25 fs. Il est possible de descendre à 18 fs, proche de la limite de Fourier ([Golinelli et al., 2019](#)).

La ligne laser FAB1 alimente la ligne harmonique située dans la salle expérimentale 1, dénommée SE1. Le compresseur, dernière étape de la Chirped Pulse Amplification, peut être ajusté indépendamment des autres lignes laser afin d'optimiser la compression des impulsions au niveau de foyer de génération des harmoniques d'ordre élevé. Un spectre typique du laser est présenté Figure 1.7. La polarisation en sortie de compresseur est verticale. La CEP est diagnostiquée après le compresseur grâce à un interféromètre BIRD (*Beat Interferometer for Rapid Detection*) qui permet éventuellement de la stabiliser activement.

### 1.2.2 Ligne harmonique SE1 en configuration RABBIT

Le schéma de la ligne SE1 est présenté Figure 1.8. Elle est conçue pour effectuer des expérimentations pompe-sonde et en particulier de l'interférométrie RABBIT ([Paul et al., 2001](#) ; [Gruson et al., 2016](#)) pour la caractérisation des impulsions XUV ainsi que des me-

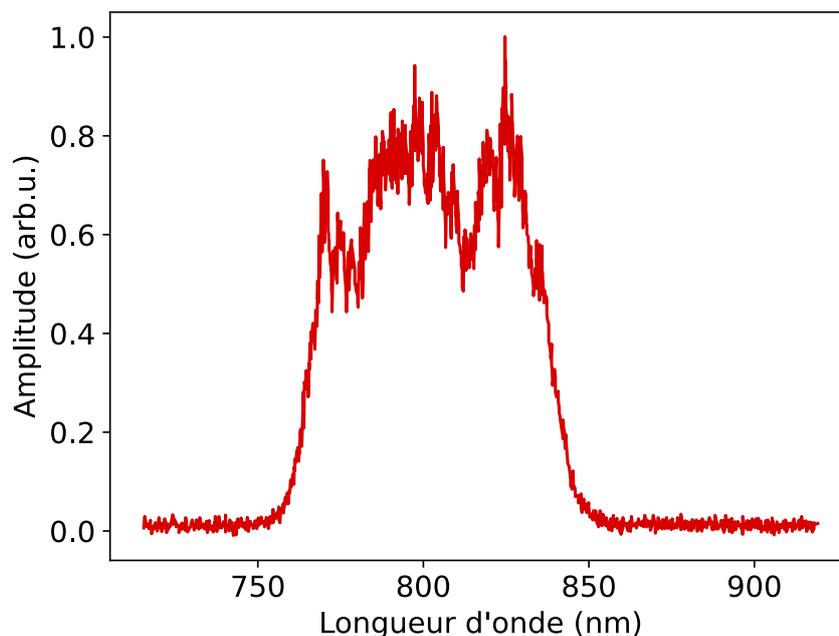
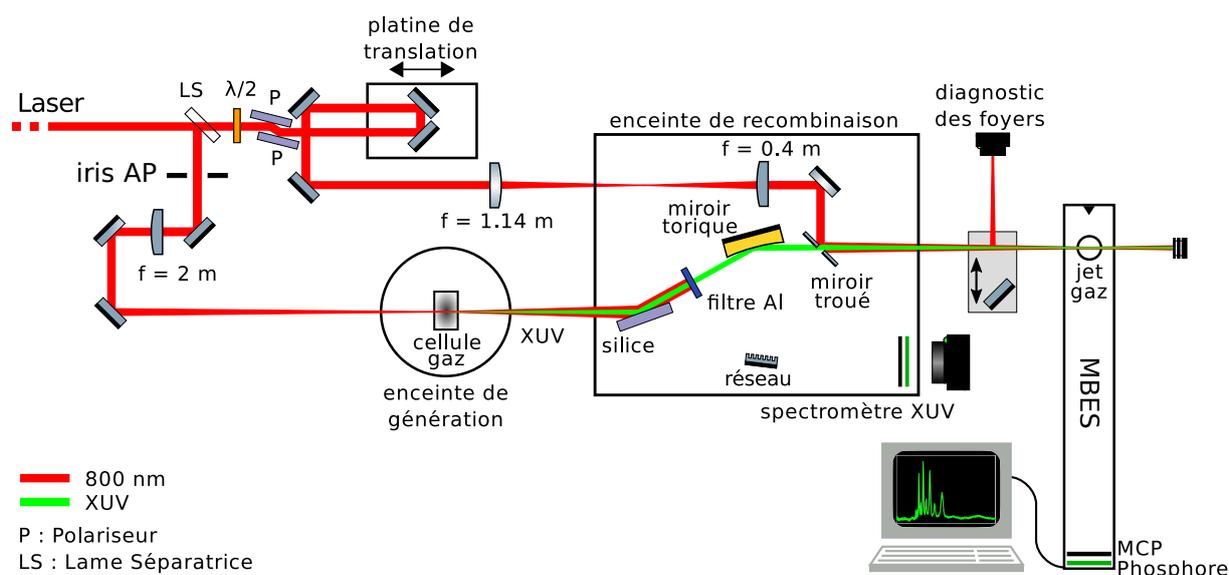


FIGURE 1.7 – Spectre typique du laser 1 kHz à l'entrée de la salle expérimentale.


 FIGURE 1.8 – Schéma du dispositif expérimental pour l'interférométrie RABBIT. D'après [Platzer \(2020\)](#).

sures de délais de photoionisation dont le principe est décrit dans le chapitre 4. Le laser, après être passé par un atténuateur de transmission réglable composé d'une lame demi-onde suivie de deux polariseurs entre dans un interféromètre de type Mach-Zehnder. Une première lame séparatrice (LS) envoie la majeure partie de l'intensité (80% dans les expérimentations présentées ici) dans le bras dédié à la HHG; le second bras, dit d'habillage (ou *dressing*) permet de mener les mesures RABBIT.

### Faisceau de génération

Dans ce bras, le faisceau est focalisé par une lentille de 2 m de focale (850 mm dans certains cas précisés ci-après) après être filtré spatialement par un iris (AP) permettant de contrôler une partie de l'accord de phase en modifiant la taille et l'intensité du laser. Il entre dans une enceinte à vide et est focalisé dans une cellule de gaz remplie d'un gaz noble (argon, xénon, néon selon les expériences). La position du foyer par rapport à cette cellule ainsi que la pression de gaz appliquée permettent également de contrôler l'accord de phase.

L'XUV ainsi généré et l'IR de génération sont ensuite dirigés sur une lame de silice, traitée anti-reflets dans l'IR, qui réfléchit très bien l'XUV et environ 50% de l'IR (probablement suite à dégradation du traitement). La position de la silice permet d'envoyer l'XUV soit vers un miroir torique, soit dans un spectromètre à réseau permettant de caractériser les harmoniques spectralement et spatialement.

Dans le cas où les harmoniques sont envoyées en direction du miroir torique, elles sont éventuellement filtrées par un filtre métallique (Al, Zr ou les deux) afin d'éliminer l'IR de génération et de sélectionner une partie du spectre XUV. Un miroir torique traité en or, d'angle d'incidence  $78,5^\circ$  et de focale +500 mm permet de focaliser l'XUV en configuration (quasi) 2f-2f.

L'XUV est ainsi focalisé dans un spectromètre à électron à bouteille magnétique (*Magnetic Bottle Electron Spectrometer* en anglais, abrégé MBES) à travers un miroir troué pour y mener des expériences de photoionisation. Le fonctionnement du MBES est détaillé dans le chapitre 2.

### Faisceau d'habillage

Dans le second bras de l'interféromètre, les 20% d'intensité restants sont envoyés dans un atténuateur (lame demi onde notée  $\lambda/2$  réglable suivie de deux polariseurs en réflexion notés P). Une ligne à retard montée sur une platine de translation piézoélectrique (Piezo Jena de longueur 75  $\mu\text{m}$  et de précision 2 nm), elle-même placée sur platine de micro-contrôle, permet de contrôler finement le délai entre les deux bras de l'interféromètre. L'IR d'habillage est focalisé une première fois par une lentille de focale 1,14 m, puis entre dans une enceinte à vide où une seconde lentille permet sa focalisation au même point que l'XUV, dans le MBES. Un miroir troué réfléchissant uniquement la partie extérieure du faisceau d'habillage permet de rendre ce dernier colinéaire avec le faisceau XUV. Le trou de ce miroir est de diamètre 3 mm. La parité du nombre de réflexions sur des miroirs et de foyers est identique à celle du bras de génération afin de minimiser la dérive spatiale du foyer d'habillage par rapport à l'XUV.

Il est possible de placer un miroir à  $45^\circ$  en amont du MBES afin de projeter les foyers IR d'habillage et de génération pour les superposer spatialement à l'aide d'une caméra.

Lors des expériences de type RABBIT, les harmoniques d'ordre élevé et l'IR d'habillage sont ainsi focalisés dans le MBES.

La détection dans le MBES est effectuée soit dans un gaz bien connu afin de diagnostiquer le train d'impulsions attosecondes, soit dans un gaz dont on cherche à caractériser les dynamiques de photoionisation.

Il est également possible d'adapter ce dispositif expérimental pour y mener des expériences pompe-sonde, le faisceau de pompe étant alors une impulsion de longueur d'onde 267 nm obtenue par triplage de fréquence de l'IR, et la sonde étant l'IR lui-même. C'est le schéma utilisé dans le chapitre 3.

### Filtres métalliques

Au cours des expérimentations présentées dans ce manuscrit, les harmoniques d'ordre élevé ont été filtrées par différents filtres métalliques. L'objectif de ce filtrage est d'éliminer l'IR de génération et éventuellement de sélectionner une partie seulement des harmoniques selon les applications choisies.

Ces filtres sont placés dans l'enceinte de recombinaison, sur le bras XUV de l'interféromètre, entre la plaque de silice et le miroir torique de refocalisation.

Lors de l'ouverture de l'enceinte pour effectuer différents réglages, les filtres s'oxydent et doivent parfois être remplacés. L'IR intense, utilisé par exemple pour générer dans le néon les dégrade également. La Figure 1.9 montre les transmissions des filtres utilisés dans le cadre des travaux présentés ci-après.

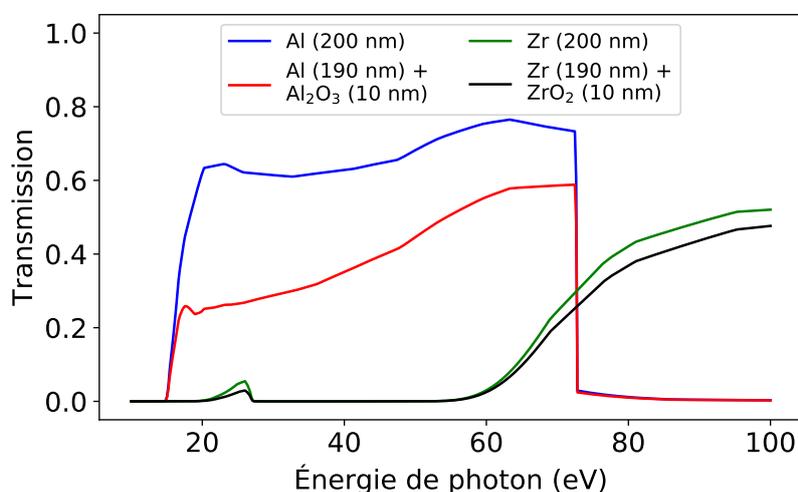


FIGURE 1.9 – Transmission de filtres en Al et Zr de 200 nm d'épaisseur, soit métalliques purs, soit avec une couche d'oxyde de 5 nm de chaque côté. D'après Platzner(2020).

### Stabilité de l'interféromètre

La stabilité de l'interféromètre est pour le moment uniquement passive. Elle est de bonne qualité grâce à l'élimination des principales sources de vibrations mécaniques.

En particulier les pompes primaires sont placées en-dehors de la salle expérimentale, sur des plateformes amortissant leurs vibrations. Les chambres à vide reposent sur un support découplé des tables optiques pour éviter la transmission des vibrations provenant des pompes turbo-moléculaires. Les optiques à l'intérieur des chambres reposent sur des supports indépendants des enceintes à vide, reposant directement sur des pieds traversant l'enceinte sans la toucher et fixés à une table optique. La partie de l'interféromètre qui n'est pas comprise dans des enceintes à vide est recouverte de boîtes qui permettent de l'isoler des courants d'air et des variations de température, une fois l'expérience thermalisée (quelques dizaines de minutes après l'envoi du faisceau sur les optiques).

La stabilité du pointé et du délai ont été évalués durant les travaux de Christina [Alexandridi \(2018\)](#) et Dominique Platzer.

La stabilité du pointé a été évaluée toutes les minutes sur la caméra en amont du MBES et montre une dérive de  $20 \mu\text{m}$  en 5 h avec des fluctuations de l'ordre de  $20 \mu\text{m}$  au cours du temps. Grâce à l'égalisation des deux bras de l'interféromètre (en terme de parités du nombre de miroirs et du nombre de foyers), les deux bras de l'interféromètre présentent la même dérive spatiale : elle n'est pas limitante pour les expérimentations car les foyers des deux bras restent superposés pendant des heures.

La dérive temporelle a elle été évaluée à quelques fs en 3 h20, ce qui peut être limitant pour nos expérimentations puisque c'est l'ordre de grandeur de la période laser, qui détermine les oscillations RABBIT. C'est pourquoi nous limitons la durée de nos acquisitions RABBIT à 30 min.

Plusieurs solutions de stabilisation active du délai sont ainsi développées dans le laboratoire pour dépasser cette limitation. Elles consistent à mesurer la dérive de l'interféromètre et la compenser par asservissement de la platine de délai, soit en comparant directement le signal RABBIT mesuré dans le MBES intermédiaire ([Luttmann et al., 2021](#)), soit à l'aide d'un laser externe ([Böttcher et al., 2008](#) ; [Sabbar et al., 2014](#) ; [Weber et al., 2015](#)). L'implémentation de ces techniques sur la ligne SE1 est en cours.

### 1.2.3 Gaz de détection

Les spectromètres de photoélectrons utilisés pour nos expériences reposent sur la détection de photoélectrons ionisés par absorption d'un ou plusieurs photons permettant de dépasser le seuil d'ionisation. La probabilité d'absorption d'un photon par un gaz dépend à la fois de la nature du gaz et de l'énergie du photon. Elle est quantifiée par la section efficace du gaz, dont la dépendance spectrale dépend de la structure électronique du système photoionisé. La Figure [1.10](#) rassemble les sections efficaces totales des gaz rares.

Commentons l'évolution des sections efficaces de ces gaz. La section efficace de l'hélium décroît de façon régulière avec l'énergie de photoionisation.

Le néon présente la section efficace la plus constante entre son seuil d'ionisation et 125 eV. Cela en fait une excellente cible pour caractériser les peignes d'harmoniques sur une large gamme, puisque le signal reste élevé même à de grandes énergies de photon.

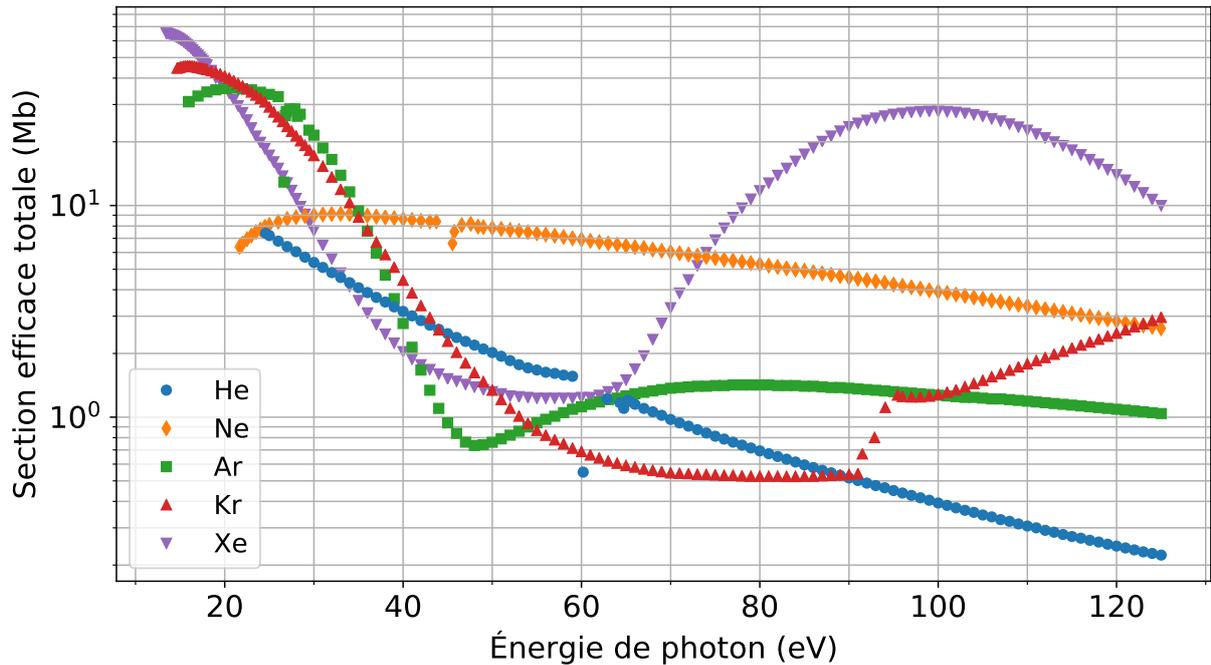


FIGURE 1.10 – Sections efficaces de photoionisation à un photon des gaz rares. D'après [Platzer \(2020\)](#) et [Samson et Stolte \(2002\)](#).

La section efficace de l'argon présente un minimum local entre 40 et 60 eV, correspondant à un minimum dit de Cooper : l'amplitude de transition associée au canal  $3p \rightarrow \epsilon d$ , le canal majoritaire s'annule en effet autour de 49 eV. La photoionisation de cette région spectrale a été étudiée notamment par [Alexandridi et al. \(2021\)](#).

Le krypton présente une section efficace décroissante jusqu'à 90 eV, puis réaugmente lorsque le seuil d'absorption de la couche  $3d$  est atteint.

Enfin le xénon présente une "résonance géante" centrée vers 100 eV qui lui confère une section efficace beaucoup plus importante que les autres gaz rares sur la gamme 80-120 eV.

Les "décrochages" constatés dans l'hélium, le néon et l'argon aux énergies respectives de 60, 45 et 25 eV correspondent à des résonances d'autoionisation dont les largeurs spectrales sont plus petites que le pas spectral de l'étude.

### 1.3 Génération d'harmoniques à deux couleurs

Les trains d'impulsions attosecondes sont idéaux pour la spectroscopie de systèmes complexes car ils permettent, notamment dans la technique RABBIT (détaillée chapitre 4, de combiner résolution temporelle et spectrale et ainsi d'identifier et d'étudier finement les différents canaux d'ionisation (Isinger et al., 2017). Une fois ces états bien connus, on souhaiterait contrôler les dynamiques à l'échelle attoseconde, ce qui n'est possible qu'à partir d'impulsions attosecondes isolées (IAP). On peut en particulier mentionner des applications en attochimie, avec l'étude de dynamiques de migration de charges dans des molécules d'intérêt biologique (Calegari et al., 2014 ; Vacher et al., 2017).

C'est pourquoi l'un des axes de développement de la ligne SE1 est la génération d'impulsions attosecondes isolées et intenses.

Plusieurs solutions techniques ont été développées pour restreindre la génération harmonique temporellement et ainsi générer des IAP (Li et al., 2020). La plupart d'entre elles impliquent de générer l'XUV à partir d'impulsions laser ultrabrèves (de seulement quelques cycles optiques, i.e. de durée inférieure à  $\sim 10$  fs à 800 nm et CEP stable) (Hentschel et al., 2001 ; Sola et al., 2006 ; Sansone et al., 2006). Elles reposent sur l'idée de circonscrire les conditions où la HHG est possible au sein de l'impulsion de génération sur un seul demi-cycle :

- par *polarization gating* (porte de polarisation), où la polarisation n'est linéaire qu'au maximum de l'enveloppe, (Sola et al., 2006 ; Sansone et al., 2006),
- par *amplitude gating* (porte d'amplitude), où le contrôle de la CEP permet que seul le demi-cycle le plus intense ne participe significativement à la HHG (Goulielmakis et al., 2008)
- par *ionization gating* (porte d'ionisation), où le maximum d'intensité de l'impulsion IR (de CEP stable) dépasse l'intensité de saturation du gaz : la population d'atomes neutres est complètement déplétée par le front montant de l'impulsion, ce qui circonscrit la HHG temporellement (Ferrari et al., 2010).

Ces impulsions IR de quelques cycles optiques ont longtemps été limitées à des énergies inférieures au mJ – les nouvelles technologies OPCPA changent maintenant la donne –, résultant en de faibles énergies XUV (de l'ordre de quelques nJ). D'autres techniques permettent de générer des impulsions isolées à partir d'un IR multicycle. On peut mentionner le phare attoseconde (Vincenti et Quéré, 2012) reposant sur les couplages spatio-temporels de la HHG dans le cas d'une impulsion de génération dont le front d'onde est incliné, ce qui permet de sélectionner spatialement une impulsion particulière. La génération d'harmoniques d'ordre élevé avec la somme cohérente d'impulsions laser présente l'avantage de pouvoir mieux maîtriser le champ de génération, et ainsi maximiser la probabilité de recollision afin de générer les harmoniques le plus efficacement possible (Chipperfield et al., 2009 ; Siegel et al., 2010 ; Haessler et al., 2014). Cela permet également de contrôler la forme

des impulsions XUV afin d'obtenir des impulsions attosecondes isolées et intenses (Kovács et al., 2015 ; Takahashi et al., 2013) ou encore des énergies de photons plus élevées (Schütte et al., 2015).

Une campagne d'expériences sur SE1 initiée par Margherita Turconi dans le cadre d'une collaboration avec Stefan Haessler (du Laboratoire d'Optique Appliquée), a ainsi consisté à générer des harmoniques d'ordre élevé à l'aide d'un champ laser dans lequel deux fréquences sont mélangées. Les battements au sein de l'impulsion provoquent alors des maxima de champ électrique plus espacés qu'une impulsion monochromatique : il est dès lors possible de ne générer qu'à certains cycles précis de l'impulsion. En maîtrisant le délai entre les deux fréquences, et éventuellement la *Carrier-Envelope Phase* (CEP, phase enveloppe-porteuse), il est possible de générer des impulsions attosecondes isolées et très intenses (Takahashi et al., 2013). Dans le cadre de ma thèse, j'ai ainsi analysé et simulé les données de ces premières campagnes expérimentales dédiées à la mise en place de la HHG à deux couleurs sur SE1.

Comme illustré sur la Figure 1.11(a), une impulsion IR à 800 nm (de durée 15 fs sur le schéma) présente plusieurs cycles optiques près du centre de l'enveloppe où l'intensité est suffisamment élevée pour générer des harmoniques ; à chaque demi-période, une impulsion XUV est produite, d'où la génération d'un train d'impulsions attosecondes, de longueur totale de quelques femtosecondes.

Le rapport d'amplitudes entre les deux couleurs de pulsations respectives  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , le rapport de leurs fréquences, leurs phases et éventuellement la CEP des impulsions sont autant de paramètres qu'il est nécessaire de bien maîtriser pour que le champ de génération ait la forme désirée. Le principe de la synthèse d'onde pour la HHG est illustré dans la Figure 1.11 (b) et (c). La somme de deux couleurs fait apparaître des battements plus ou moins espacés selon le rapport des fréquences. Si ces battements ont une période suffisamment longue, comme c'est le cas en (c), un maximum du champ a lieu suffisamment près du maximum de l'enveloppe : seule une impulsion XUV est générée par impulsion IR.

Le champ total de génération s'écrit alors :

$$E_{\text{tot}}(t) = \sqrt{\frac{RI_0}{R+1}} e^{-(t)^2/2\sigma_1^2} \times \cos[\omega_1 t + \phi_1] + \sqrt{\frac{I_0}{R+1}} e^{-(t-\Delta z/c)^2/2\sigma_2^2} \times \cos[\omega_2(t - \Delta z/c) + \phi_2] \quad (1.31)$$

avec  $\sigma_1$  (resp.  $\sigma_2$ ) la durée de l'impulsion de fréquence  $\omega_1$  (resp.  $\omega_2$ ),  $\phi_1$  ( $\phi_2$ ) la CEP de l'impulsion à  $\omega_1$  ( $\omega_2$ ),  $R$  le rapport d'intensité entre les deux impulsions et  $\Delta z$  la différence de chemin optique (contrôlée par une platine de translation) entre les deux impulsions.

Lorsque celles-ci sont superposées temporellement, les battements entre les deux fréquences font apparaître les fréquences d'enveloppe  $\omega_{\text{env}}$  et porteuse  $\omega_{\text{car}}$  définies comme :

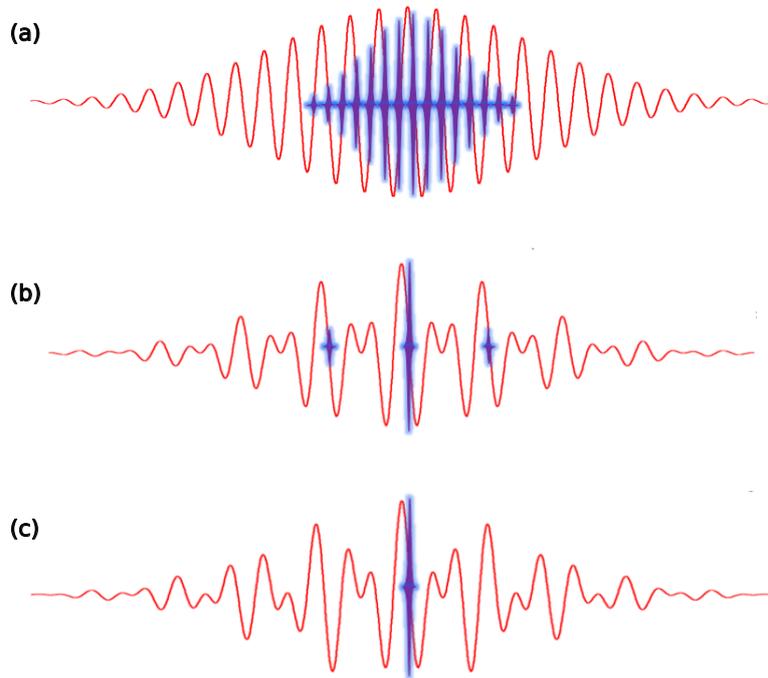


FIGURE 1.11 – *Comparaison qualitative entre les amplitudes des champs IR de génération (en rouge) et les instants où des impulsions XUV (en violet) peuvent être générées au cours du cycle optique pour (a) un IR monochromatique à 800 nm, (b) la somme d'un IR à 800 et à 1200 nm et (c) la somme d'un IR à 800 et à 1257 nm. Les impulsions prises pour ce schéma sont ici de 15 fs, plus courtes que dans la réalité, d'amplitudes égales et avec une CEP nulle.*

$$\begin{aligned}\omega_{\text{env}} &= \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} \\ \omega_{\text{car}} &= \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}\end{aligned}\tag{1.32}$$

#### 1.3.1 Interféromètre pour la synthèse d'onde

Le montage expérimental permettant la génération à deux couleurs consiste en un interféromètre de 9 mètres, présenté Figure 1.12 en amont de la lentille de génération.

Après le compresseur, dernière étape de la chaîne laser, une lame séparatrice permet d'envoyer la majeure partie de l'énergie pour pomper un OPA (Optical Parametric Amplifier) Light Conversion HE-TOPAS. L'impulsion de pompage, de fréquence  $\omega_p$ , est convertie en une impulsion de signal de fréquence  $\omega_s$  et une impulsion d'*idler* de fréquence  $\omega_i$  tel que  $\omega_s + \omega_i = \omega_p$ . L'OPA comporte trois étages d'amplification non-linéaire à base de cristaux de BBO ( $\beta$ -Barium Borate). Le chemin optique est de plusieurs mètres, ce qui explique la longueur des bras de l'interféromètre.

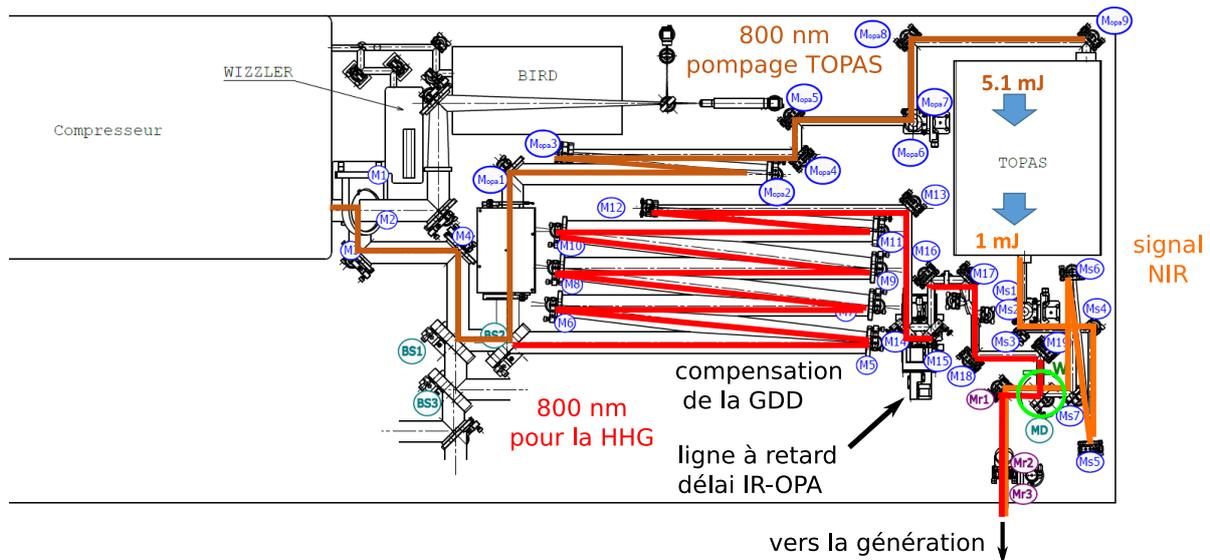


FIGURE 1.12 – Montage expérimental en amont de l'enceinte de génération d'harmoniques d'ordre élevé. A la sortie du compresseur, le faisceau IR à 800 nm est partagé en deux : 60% de l'intensité est utilisée pour pomper le TOPAS, à la sortie duquel le signal, de longueur d'onde choisie entre 1,2 et 1,6  $\mu\text{m}$ , est récupéré. Le reste du 800 nm parcourt une ligne à retard. Les deux impulsions sont ensuite focalisées dans l'enceinte de génération par une lentille de focale 850 mm.

Dans le cas présent, le signal, ajusté entre 1200 et 1300 nm, appelé MIR (*Mid InfraRed*) est récupéré et l'*idler* est bloqué. La compression du laser est optimisée pour le pompage de l'OPA. Le rendement de conversion entre puissance de pompage et puissance du signal maximal est de 20%.

Le reste du faisceau à 800 nm, transmis par la lame séparatrice, parcourt un chemin optique équivalent à celui pompant l'OPA. En particulier, il est réfléchi sur quatre miroirs *chirpés* permettant de compenser la dispersion introduite par la lame séparatrice, la lentille et la fenêtre de l'enceinte à vide. Ils introduisent un délai de groupe (Groupe Delay Dispersion, GDD en anglais) de  $-250 \text{ fs}^2$  afin que l'impulsion à 800 nm soit la mieux compressée possible pour la HHG.

Une platine de translation permet d'ajuster finement le délai entre les impulsions à 800 nm et l'impulsion de signal. Notons que dans cette première campagne, il n'y avait pas de stabilisation active du délai, ni de la CEP.

La stabilité de l'interféromètre de 9 m a été évaluée en imageant les franges d'interférences à 800 nm entre l'IR de pompe et de l'IR copropageant avec le MIR (passant par l'OPA) sur une caméra proche de l'enceinte de génération toutes les 50 ms en accumulant 3,3 ms par point. L'écart type des variations de phase est de 250 mrad en 1 s, ce qui correspond à une dérive de 32 nm par seconde.

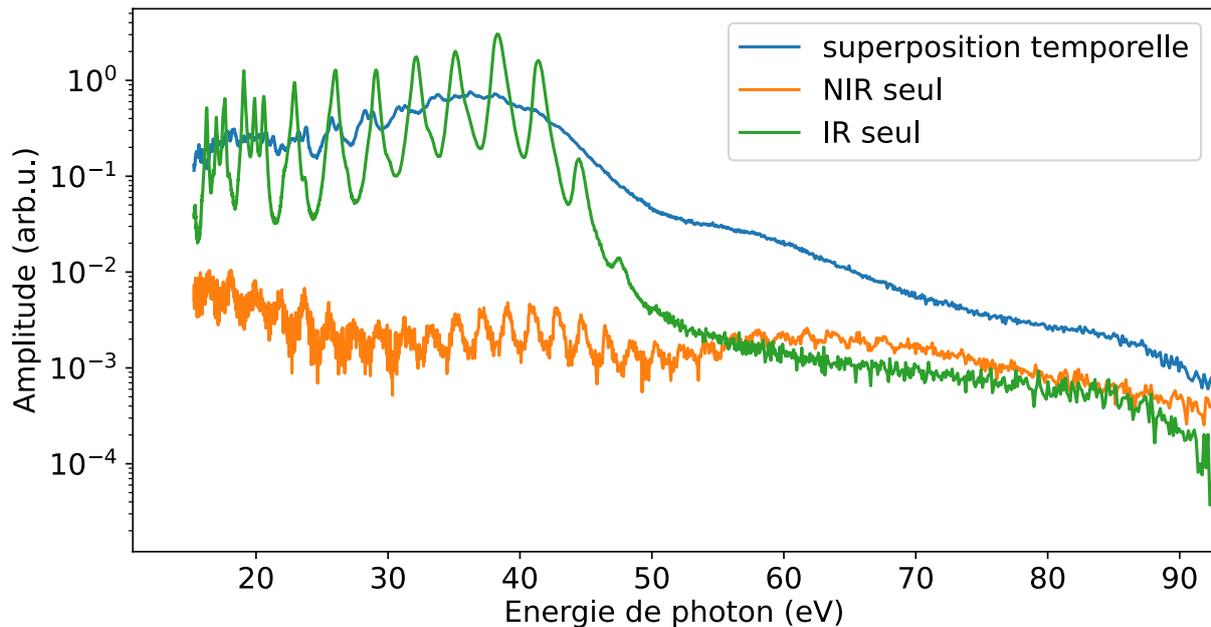


FIGURE 1.13 – Spectres générés dans l'argon par les impulsions IR et MIR (1300 nm) séparément et superposées temporellement et spatialement au niveau du foyer de génération. Tous les spectres sont normalisés par le maximum de signal de l'IR seul.

Ces deux impulsions sont ensuite focalisées par une lentille de focale 850 mm dans une cellule de génération de 3 mm remplie d'argon, de néon ou de krypton. L'impulsion XUV alors générée est ensuite réfléchiée sur une plaque de silice, puis entre dans un spectromètre à réseau pour être caractérisée.

Les images acquises par la caméra du spectromètre à réseau sont ensuite enregistrées pour différents délais entre l'impulsion à 800 nm et l'impulsion signal de l'OPA.

## 1.3.2 Résultats expérimentaux

### 1.3.2.1 Extension de l'énergie de coupure

Les résultats expérimentaux obtenus dans l'argon, présentés Figure 1.13, montrent que, dans nos conditions expérimentales, le mélange de deux couleurs (800 nm d'énergie de photon 1,55 eV et 1300 nm, d'énergie de photon 0,95 eV) permet (i) d'étendre le plateau par rapport à l'IR seul jusqu'à la coupure du MIR seul; (ii) de conserver l'efficacité de génération de l'IR seul; et (iii) de produire un continuum très large bande.

Dans le cas de l'IR, l'énergie de génération est de 640 mJ, la durée d'impulsion de 25 fs et la tache focale est de 100  $\mu\text{m}$  de rayon (mesurée avec une caméra).

Dans le cas du MIR, la puissance de génération est de 730 mJ, la durée d'impulsion de 50 fs et la tache focale est estimée à environ 70  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à la limite de diffraction pour une lentille de 850 mm fermée par une iris de 20 mm. L'intensité de l'IR est alors estimée à  $1,5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, d'où une fréquence de coupure de 46 eV et celle du MIR à environ  $1 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, ce qui donne une énergie de coupure de 63 eV. Le MIR est ainsi

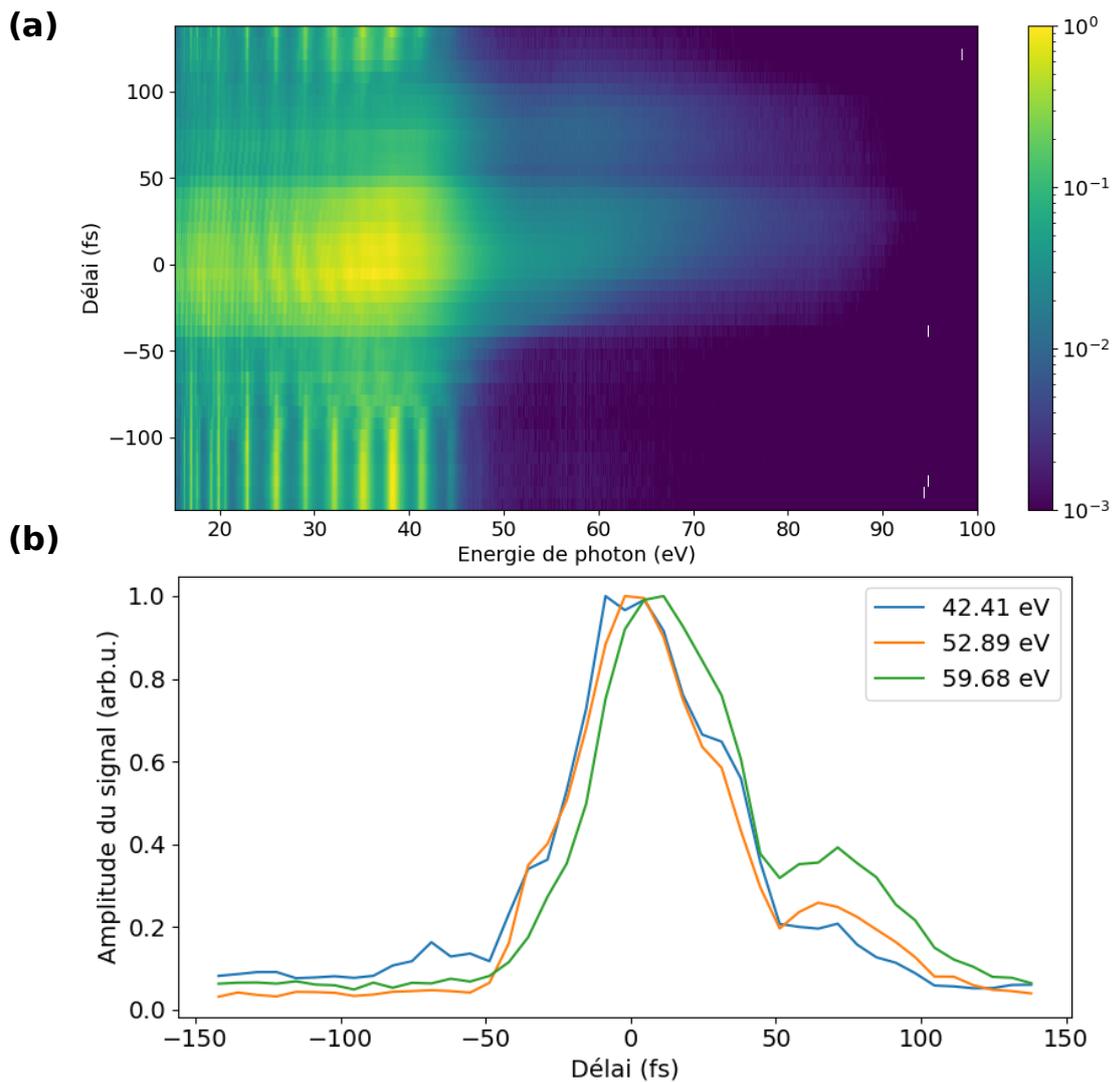


FIGURE 1.14 – (a) Spectres générés dans l'argon par les impulsions IR et MIR (1300 nm) en fonction du délai entre les deux impulsions. Les délais négatifs correspondent à un MIR avant l'IR. (b) Dépendance temporelle du signal à trois énergies données au-delà de l'énergie de coupure des impulsions seules.

capable de générer des harmoniques au-delà du minimum de Cooper de l'argon, qui apparaît comme un trou dans le spectre autour de 50 eV et produit l'impression d'un "second plateau" au-delà.

Le signal obtenu à la superposition présente également un second plateau, bien plus intense que le plateau obtenu à 1300 nm, jusqu'à 60 eV, qui décroît ensuite lentement. Du signal est visible jusqu'à 90 eV. Le nombre total de photon XUV (l'intégrale sous les spectres) est également plus important à la superposition temporelle que la simple somme des photons émis indépendamment par les deux impulsions.

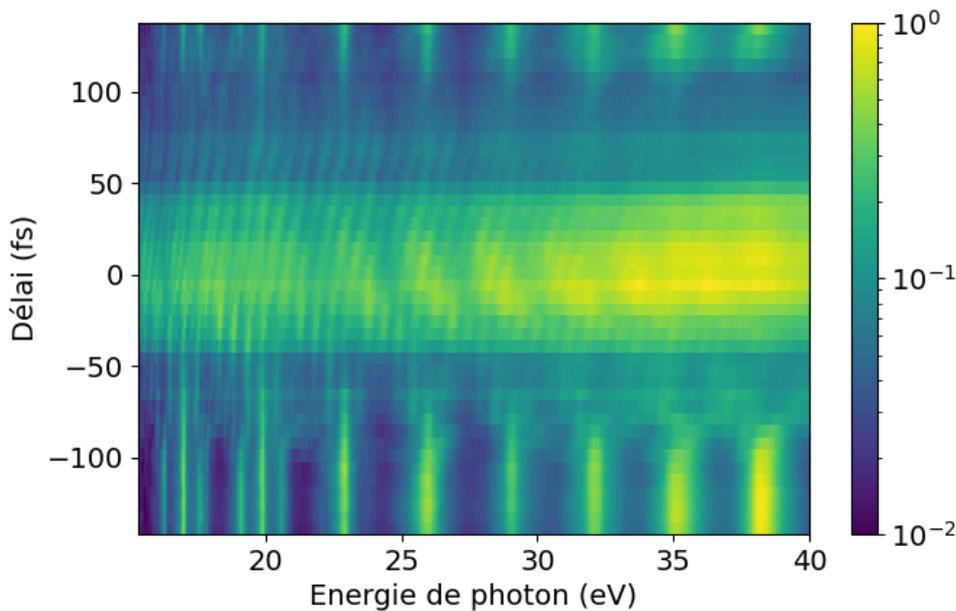


FIGURE 1.15 – Zoom sur les battements observés à basses énergies dans la Figure 1.14.

#### 1.3.2.2 Dépendance temporelle des spectres de photons

Les spectres de photoélectrons présentent une forte dépendance en délai entre l'IR et le MIR. Dans le spectrogramme présenté Figure 1.14, chaque spectre est accumulé 0,33 s. Lorsque les impulsions de génération ne sont pas superposées (pour des délais avant  $-100$  fs et après  $+100$  fs), les harmoniques observées correspondent aux harmoniques générées par l'IR à 800 nm, dont le signal est un à deux ordres de grandeur au-dessus de celui généré par le MIR à 1300 nm.

Au niveau de la superposition temporelle entre les impulsions IR et MIR, les spectres obtenus présentent deux types de structures : d'une part des pics larges ressemblant à des pics harmoniques, mais décalés spectralement et légèrement plus rapprochés ; d'autre part des battements très rapides qui structurent chaque pic principal (cf agrandissement en Figure 1.15). D'un jour à l'autre, ces battements sont toujours visibles mais leurs positions spectrales varient.

La largeur en délai du signal aux énergies au-delà de l'énergie de coupure de l'IR seul permet d'estimer la corrélation croisée (d'ordre supérieur) des impulsions IR et MIR, ce qui est présenté Figure 1.14 (b). La corrélation croisée présente ici un double pic qui semble indiquer une double structure de l'impulsion MIR, de forme difficilement reproductible d'une journée à l'autre. Sa largeur à mi-hauteur est de 60 fs, ce qui correspond bien à la longueur attendue pour le MIR qui domine l'IR de largeur 25 fs dans la corrélation croisée.

#### 1.3.2.3 Battements et longueur d'onde MIR

Une expérience de HHG à deux couleurs a été effectuée pour différentes longueurs d'onde de MIR afin de trouver les conditions les plus favorables. Ceci permet notamment de montrer que les battements observés dépendent bien des énergies de photon de généra-

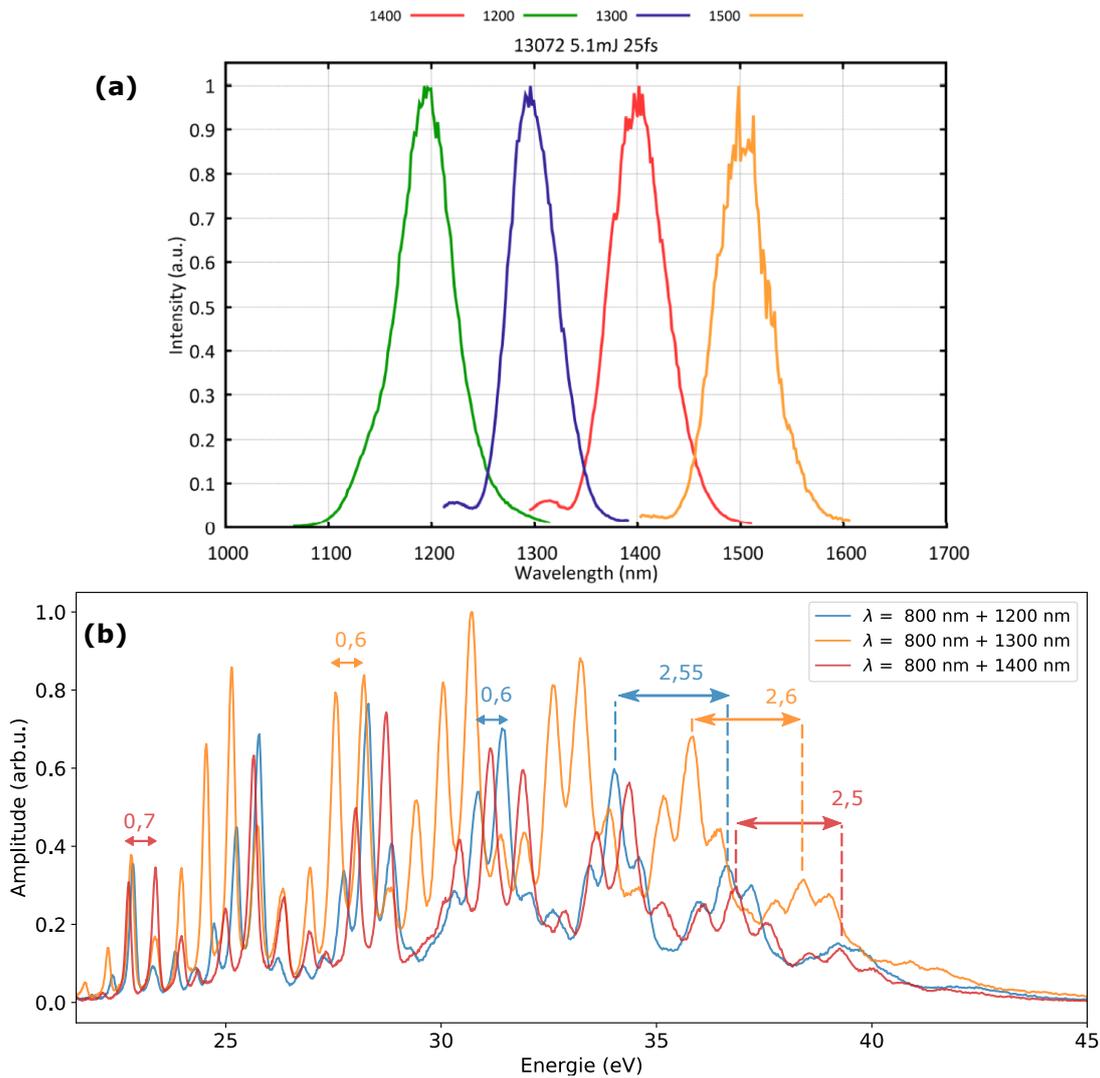


FIGURE 1.16 – (a) Spectres en sortie du HE-TOPAS pour différentes longueurs d'ondes centrales. (b) Spectres harmoniques obtenus pour différentes longueurs d'onde du MIR. Les puissances MIR à l'entrée de l'enceinte de génération sont de 510 mJ à 1200 nm, 530 mJ à 1300 nm et 460 mJ à 1400 nm, l'IR est de puissance de 1,7 J à 800 nm.

tion. Sur la Figure 1.16, deux types de battements sont identifiés : des battements d'environ 0,6 eV qui correspondent aux différences des énergies de photons de génération, c'est-à-dire à  $2\omega_{\text{env}}$  (MIR et IR) et des battements d'environ 2,5 eV qui correspondent à leur somme, c'est-à-dire à  $2\omega_{\text{car}}$ , tabulés dans le Tableau 1.2. De même que la HHG avec une impulsion IR à 25 fs de fréquence  $\omega_0$  produit des peignes harmoniques espacés de  $2\omega_0$ , on retrouve le double des fréquences décrivant le champ électrique dans le spectre à deux couleurs – cf équation (1.33).

Cette expérience a également permis de confirmer qu'un MIR proche de 1300 nm était la longueur d'onde la plus favorable pour étendre la fréquence de coupure des spectres, ce qui avait déjà été choisi pour les travaux de Siegel et al. (2010), Schütte et al. (2015) et Major et al. (2018).

### 1.3. Génération d'harmoniques à deux couleurs

Longueur d'onde (nm)	1200	1300	1400
Energie (eV)	1,03	0,96	0,89
$E_0 - E_i$ (écarts pics exp.)	0,52 (0,6)	0,59 (0,6)	0,66 (0,7)
$E_0 + E_i$ (écarts pics exp.)	2,60 (2,55)	2,51 (2,6)	2,44 (2,5)

TABLEAU 1.2 – Valeurs, sommes et différences des énergies de photons impliquées dans le processus de HHG à deux couleurs.  $E_0 = 1,55$  eV correspond à l'énergie de photon à 800 nm.

#### 1.3.2.4 Détection dans un spectromètre à électrons

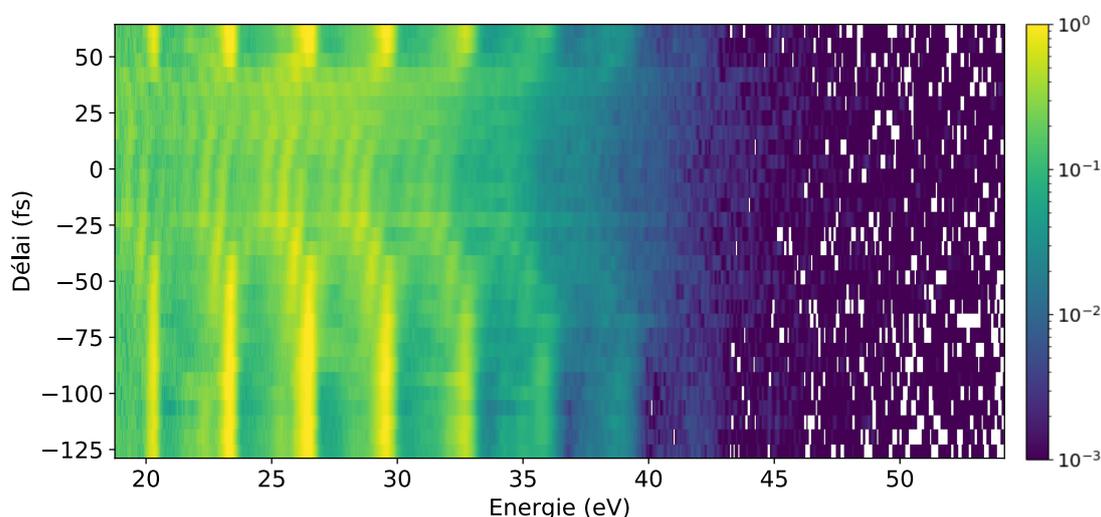


FIGURE 1.17 – (a) Spectres de photoélectrons obtenus dans le MBES en fonction du délai entre les deux couleurs. La HHG est effectuée dans l'argon avec une impulsion à 800 nm (durée 25 fs, intensité  $1,2 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>) et une impulsion à 1300 nm (durée 50 fs, intensité  $9 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>). Les harmoniques sont filtrées par 200 nm d'aluminium. Le gaz de détection est également de l'argon.

Les harmoniques obtenues étaient assez intenses pour être détectées dans un spectromètre à électrons à bouteille magnétique (MBES), dont le fonctionnement est décrit au chapitre 2. Le spectrogramme correspondant est montré Figure 1.17. Il présente bien les battements discutés précédemment, mais, de façon surprenante, pas l'extension de la fréquence de coupure. Cela illustre notre difficulté à reproduire nos résultats d'un jour à l'autre.

Ceci constitue la première étape qui permettra de caractériser la phase spectrale des impulsions XUV générées à deux couleurs, par une technique de type FROG-CRAB (Mairesse et Quéré, 2005).

### 1.3.3 Simulations

Des simulations de la HHG avec un mélange de deux ondes ont été effectuées par Stefan Haessler et Margherita Turconi dans le cas de la superposition temporelle entre les deux impulsions. J'ai prolongé et généralisé leur étude au cas où le délai entre les deux impulsions varie afin de reproduire et interpréter les spectrogrammes expérimentaux.

Les spectres harmoniques émis sont ensuite calculés dans le cadre de la SFA appliquée à un atome unique. Dans un premier temps, les trajectoires classiques sont calculées afin d'effectuer une première estimation (*guess*) raisonnable. Pour une valeur de CEP donnée, les trajectoires électroniques remplissant les conditions des équations de point de selle (1.22 - 1.24) sont calculées à partir de cette estimation, puis le spectre émis est déterminé par transformée de Fourier. Seules les contributions issues des trajectoires courtes sont considérées, on les suppose sélectionnées par la réponse macroscopique du milieu grâce à l'accord de phase.

#### 1.3.3.1 Effets de la CEP

Un premier calcul mené par Stefan Haessler présenté Figure 1.18 (a), montre la dépendance du spectre harmonique à délai nul en fonction de la CEP du laser, qui est supposée être préservée dans l'OPA :  $\phi_1 = \phi_2$  dans l'équation (1.32). Ce paramètre s'avère crucial. Dans le cas de cette simulation, le signal harmonique à 40 eV est par exemple beaucoup plus important pour des valeurs de CEP comprises entre  $0,6\pi$  et  $\pi$  rad que pour des valeurs de CEP entre 0 et  $0,6\pi$  rad.

Les spectres obtenus expérimentalement correspondent plutôt à une moyenne de ces spectres théoriques pour plusieurs valeurs de CEP. Sur la Figure 1.18 (b), deux spectres émis dans des conditions identiques à l'exception de la CEP, moyennée sur deux intervalles différents, permettent de visualiser le mélange spectral dû à l'instabilité de la CEP : une même énergie de photon, par exemple 40 eV peut correspondre à un pic ou au contraire un minimum local d'émission selon l'intervalle de CEP choisi.

Ceci explique probablement le caractère difficilement reproductible des battements observés expérimentalement. Major et al. (2018) montrent également que l'effet de la CEP et le moyennage de différents tirs sont à l'origine des figures observées.

#### 1.3.3.2 Simulation de spectrogrammes

Le code calculant les trajectoires électroniques et les spectres harmoniques est ensuite adapté pour pouvoir varier le délai entre les deux impulsions. Un spectrogramme typique moyenné sur toutes les valeurs possibles de CEP est présenté Figure 1.19.

Il est difficile de faire converger les trajectoires électroniques pour des amplitudes de champ trop élevées c'est pourquoi les spectres sont ici calculés pour des valeurs d'intensité d'IR et de MIR plus faibles que dans le cas expérimental. C'est également la raison pour laquelle l'impulsion IR est simulée avec une longueur de 35 fs et non de 25 fs.

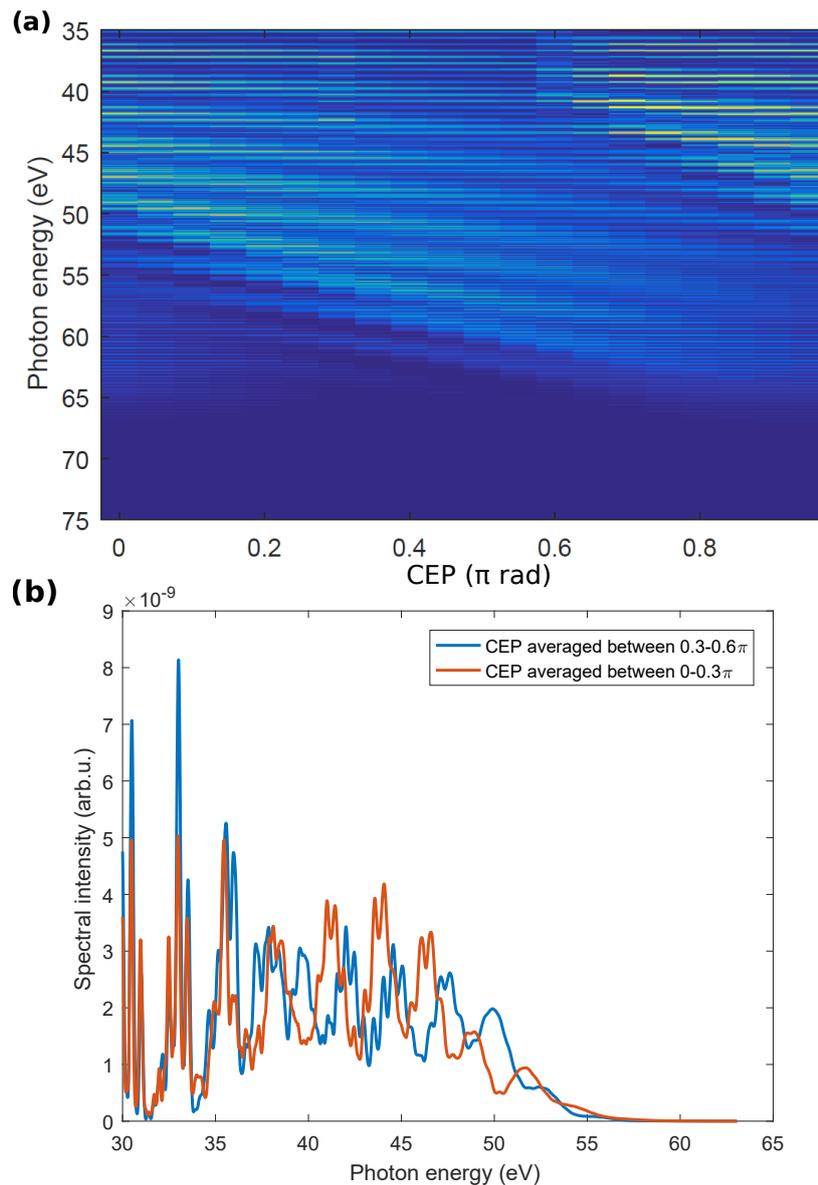


FIGURE 1.18 – (a) Spectres de harmoniques à délai nul calculés en fonction de la CEP du laser dans l'argon par Stefan Haessler. La première impulsion est à 800 nm, de durée  $\sigma_{\text{IR}} = 25$  fs et d'intensité  $I_0 = 1 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>. La seconde impulsion est de longueur d'onde 1200 nm et de durée  $\sigma_{\text{OPA}} = 60$  fs. Le ratio entre les deux intensités est  $R = 0,25$ . (b) Spectres de photoémission moyennés sur plusieurs valeurs de CEP du laser dans l'argon pour  $I_0 = 0,8 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> et  $R = 0,05$ .

Les dépendances spectrale et temporelle des spectrogrammes simulés sont très similaires aux spectrogrammes expérimentaux montrés Figure 1.14 et 1.15. La fréquence de coupure est augmentée au niveau de la superposition temporelle des deux impulsions. Les battements à 0,6 eV et à 2,5 eV sont également observés à basses énergies. La dépendance en délai de ces battements est parfaitement symétrique par rapport à la superposition temporelle. Lorsqu'on s'éloigne du délai 0, les positions des pics principaux d'émission se dé-

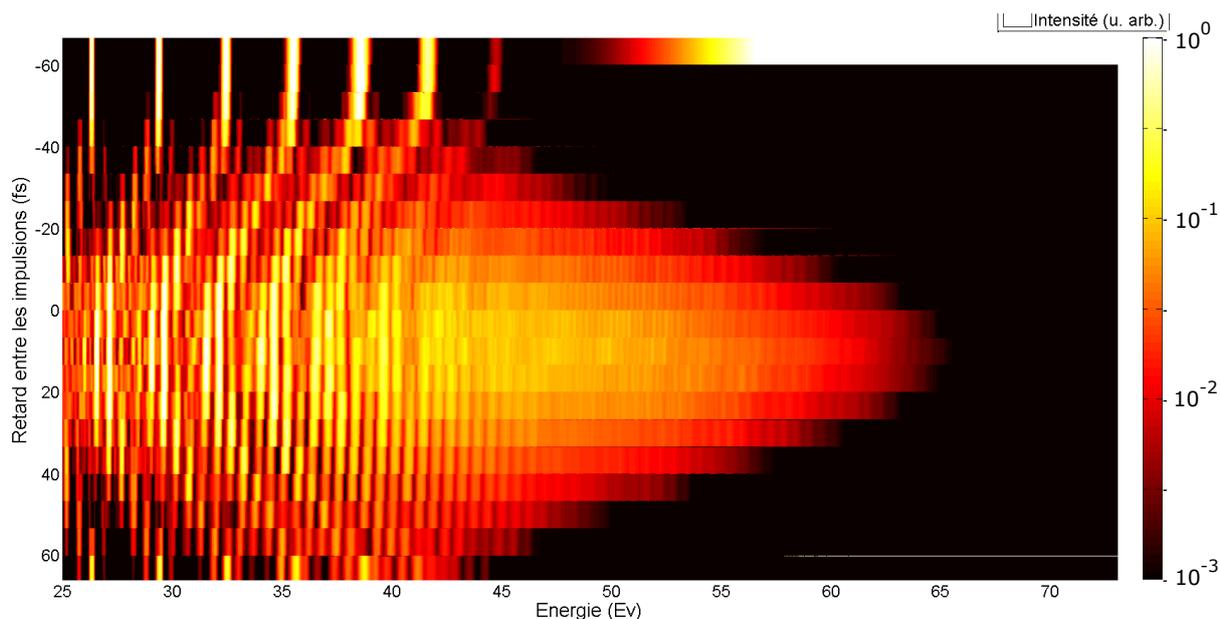


FIGURE 1.19 – Spectrogramme simulé dans le cas où  $I_0 = 1,2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ,  $R = 0,12$ ,  $\sigma_{\text{IR}} = 35 \text{ fs}$  et  $\sigma_{\text{OPA}} = 50 \text{ fs}$ . 10 spectrogrammes sont moyennés pour des valeurs de CEP variant de 0 à  $\pi \text{ rad}$  avec un pas de  $0,1\pi \text{ rad}$ .

calent continuellement vers les positions des pics harmoniques de l'impulsion à 800nm (la plus intense). Les battements rapides à 0,6 eV subsistent jusqu'à de grands délais. De façon remarquable, ils survivent à la moyenne sur toutes les valeurs de CEP.

### 1.3.3.3 Conclusion sur l'étude

Ces expérimentations ont permis de quantifier le gain en intensité et en énergie de coupure permis par la synthèse d'onde sur SE1. L'observation de la structuration très fine de l'émission harmonique dans ces conditions et de sa dépendance avec la longueur d'onde de l'OPA est un résultat particulièrement remarquable de cette étude. A notre connaissance, ces battements n'avaient jamais été observés ni commentés. Les simulations ont permis de reproduire et d'analyser ces structures, tout en montrant leur sensibilité à la phase relative/CEP des impulsions pompes.

Les prochaines étapes pour ce projet reposent essentiellement sur la stabilisation de la CEP ainsi que du délai entre les impulsions. Ces deux paramètres s'avèrent en effet cruciaux pour réellement maîtriser la forme du champ de génération et obtenir des spectres optimaux et reproductibles d'un tir laser à l'autre.

La stabilisation active envisagée consiste en la mise en place d'un Balanced Optical Correlator (BOC), dont le principe a été développé par [Huang et al. \(2011 2012\)](#) dans le cadre d'études de synthèse d'onde par mélange de couleurs également.

Il sera également nécessaire de caractériser temporellement l'émission harmonique, ou de façon équivalente, de mesurer la phase spectrale des impulsions obtenues et non pas seulement l'amplitude du spectre. Pour cela, il est nécessaire de détecter les impulsions dans un spectromètre à électrons et d'y effectuer des mesures interférométriques de type FROG-CRAB à l'aide d'une portion du faisceau IR servant ainsi de champ d'habillage (cf chapitre 4 sur la technique RABBIT).

### 1.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons introduit les concepts fondamentaux permettant de comprendre les processus d'interaction laser-matière en champ fort utilisés dans ce travail doctoral. En particulier, le modèle semi-classique à trois étapes a permis de décrire le processus d'ATI et la HHG. La HHG a ensuite été décrite de façon quantique à l'aide de l'approximation SFA. Enfin, ses aspects macroscopiques impliquant notamment l'accord de phase, ont été discutés.

Le dispositif expérimental en place dans la salle SE1 sont ensuite décrits. L'architecture de la source laser à 1 kHz alimentant cette salle, basée sur la technologie Titane :Saphir est brièvement décrite. La source de rayonnement harmonique est ensuite décrite dans sa configuration la plus courante, permettant l'interférométrie de paquets d'ondes électroniques (technique RABBIT) détaillée dans le chapitre 4. Cette ligne a permis d'obtenir les résultats montrés dans les chapitres 3, 4 et 5.

Enfin, une étude de la génération d'harmoniques à deux couleurs a été présentée. Cette dernière ouvre des perspectives de génération d'impulsions attosecondes isolées et très intenses. L'étude menée sur la ligne SE1 à ATTOLab a permis de valider les premières étapes de l'implémentation de cette technique et notamment de montrer l'extension de l'énergie de coupure qu'elle permet. Une fois les limitations techniques dues à l'instabilité de la CEP et du délai entre les deux couleurs dépassées, cette technique pourra être pleinement qualifiée. La caractérisation temporelle de ces impulsions attosecondes ouvrira un large champ d'applications, notamment pour le contrôle des dynamiques électroniques dans la matière, telles que la migration de charges.



---

# Instrumentation pour la spectroscopie de photoélectrons

La détection de photoélectrons et en particulier l'interférométrie d'électrons mises en place au chapitre 4 et 5 nécessitent de mesurer les énergies cinétiques des photoélectrons avec une grande précision.

Durant cette thèse, trois spectromètres à électrons ont été utilisés. Un spectromètre à électrons à bouteille magnétique (MBES, pour *Magnetic Bottle Electron Spectrometer*), et deux spectromètres imageurs de vecteur vitesse (VMI, pour *Velocity Map Imaging spectrometer*). Tandis que le MBES propose une excellente résolution spectrale au prix d'une absence de résolution angulaire, les VMI au contraire permettent d'accéder à cette information.

Le MBES a permis de mener l'étude dans l'iodométhane présentée dans le chapitre 3, étude pendant laquelle ses performances ont été optimisées et caractérisées grâce à l'aide de Denis Cubaynes (ISMO) et Francis Penent (LCPMR). Il a aussi permis de caractériser les impulsions XUV lors des études menées dans les chapitres 1 (section 1.3), 4 et 5.

Les premières études résolues angulairement ont été menées dans un spectromètre imageur de vecteur vitesse développé dans l'équipe Dynamique Réactionnelle par Lionel Poisson (LIDYL et ISMO). Son fonctionnement et ses performances sont décrites dans les thèses de Röder (2017) et Gallician (2020). Ce type de spectromètre à électron (ou ion) permet d'accéder non seulement à l'énergie cinétique mais aussi aux composantes spatiales du vecteur vitesse initiale des particules chargées photoémises.

En parallèle de ces études, un VMI dédié aux mesures attosecondes a été développé par Dominique Platzer (2020), puis utilisé pour obtenir l'essentiel des résultats présentés dans le chapitre 5. La caractérisation des performances du MBES et de ce VMI ainsi que la calibration des données représente la première étape de l'analyse des résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, le fonctionnement du MBES ainsi que celui du VMI développé par Dominique Platzer sont présentés. Le fonctionnement et la résolution du MBES sont bien connus mais sont détaillés ici car ils permettent de calibrer les spectres XUV, et ainsi de déterminer les performances du nouveau VMI, qui seront également présentées.

## 2.1 Spectromètre à temps de vol à bouteille magnétique

Le principe des spectromètres à temps de vol a été développé afin de réaliser de la spectrométrie de masse ayant pour but de caractériser la masse et la charge électrique d'espèces chargées. L'idée originale est attribuée à Thomson (1913), mais le nombre de dispositifs à temps de vol n'a explosé qu'à partir des années 1950, après l'apparition de premiers modèles (Cameron et Eggers, 1948 ; Wiley et McLaren, 1955).

Des champs magnétiques ou électriques, éventuellement pulsés, sont rajoutés afin d'augmenter la résolution ou le niveau de signal de ces systèmes – une brève revue historique est proposée par Campana (1987). Les dispositifs à temps de vol ont été développés en parallèle pour l'imagerie d'ions et de photoélectrons (Fox et al., 1951).

Le développement de sources de photons laser et les progrès en matière de détecteurs au cours des décennies suivantes ont permis le développement de nombreuses études de photoélectrons dès les années 1960 (Vastola et Pirone, 1966). Elles permettent notamment de caractériser finement les potentiels d'ionisation de nombreux systèmes à partir des années 1970-1980 (Huebner et al., 1973 ; Chen et Chantry, 1979).

Le premier design de spectromètre à temps de vol permettant la détection de photoélectrons avec un très bon niveau de signal et une bonne résolution est proposé par Kruit et Read (1983). Grâce à un champ magnétique en forme de bouteille (d'où l'appellation de l'instrument), les photoélectrons émis sont guidés jusqu'à l'extrémité du tube de temps de vol s'ils appartiennent à la demi-sphère orientée vers cette extrémité (collection de  $2\pi$  str dans le design original,  $4\pi$  str dans le cas de la bouteille de SE1) avec une bonne résolution spectrale.

Le principe du spectromètre se décrit de la façon suivante. On considère la photoionisation d'un gaz par un rayonnement XUV focalisé sur un jet de gaz dans le MBES tel que l'énergie de photon  $\hbar\omega$  est supérieure au potentiel d'ionisation du gaz  $I_p$ . Pour simplifier, on considère le cas où un seul électron est émis, qui provient d'une couche bien définie (il n'y a pas d'états rotationnels, vibrationnels ou électroniques particuliers). Par conservation de l'énergie, son énergie cinétique vaut alors  $E_c = \hbar\omega - I_p$ .

On suppose que les électrons parcourent la distance  $L$  entre la zone d'émission et le détecteur à vitesse constante. Le champ magnétique statique qui guide les électrons ne contribue pas à leur quantité de mouvement : il ne modifie pas leur énergie cinétique. La mesure de la durée  $t$  entre le moment d'émission de l'électron et la détection, appelée son temps de vol, permet alors de déterminer son énergie

$$E_c = \frac{1}{2} m_e \frac{L^2}{t^2} \quad (2.1)$$

où  $m_e$  est la masse de l'électron.

## 2.1. Spectromètre à temps de vol à bouteille magnétique

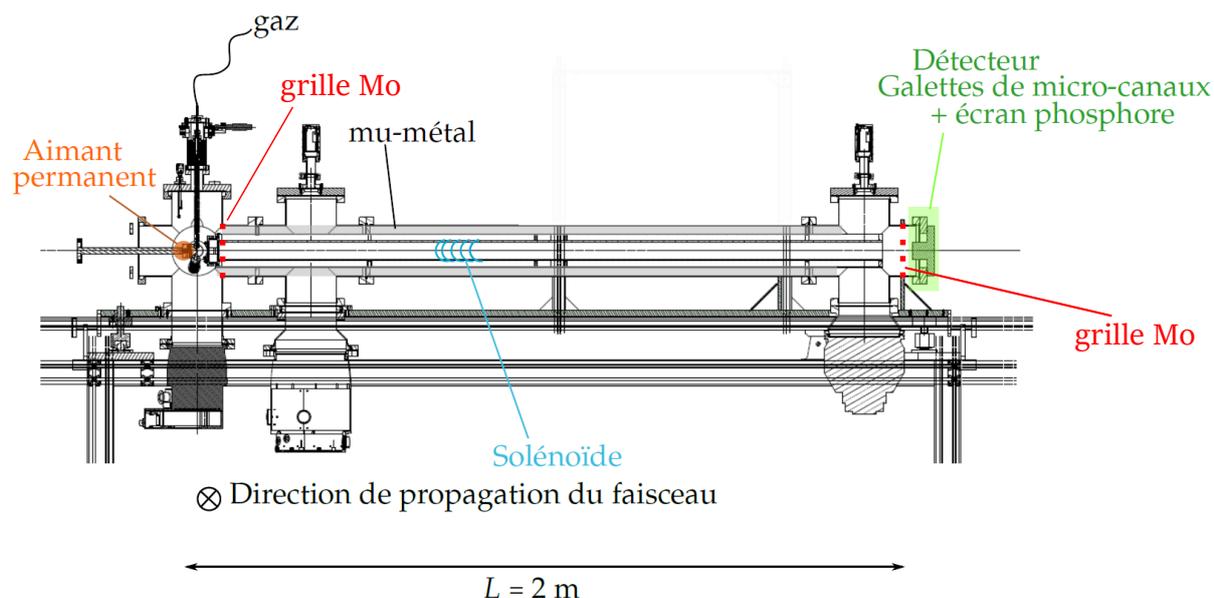
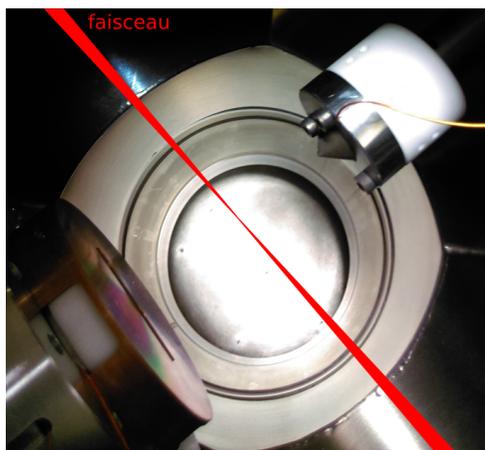


FIGURE 2.1 – Schéma du MBES utilisé sur la ligne SE1 d'Attolab et d'une partie du bâti. Le gaz est injecté par le dessus, grâce à une aiguille de 250 à 500  $\mu\text{m}$  de diamètre. Il interagit avec le foyer du faisceau à quelques centaines de  $\mu\text{m}$  de l'extrémité de l'aiguille. A gauche, un aimant permanent conique (en orange) d'environ 1 T repousse la totalité des électrons en direction du détecteur (en vert), assurant la détection sur  $4\pi$  str. Pour une résolution optimale, la pointe de l'aimant doit être située à moins de 2 mm de la zone d'interaction; un compromis entre niveau de signal et résolution est trouvé en ajustant cette distance. Deux grilles en molybdène (en rouge) placées aux extrémités du bâti du tube de vol assurent un champ électrique nul dans le tube de vol tout en permettant la conservation des lignes de champ magnétique. Elles permettent également d'imposer un éventuel potentiel accélérateur ou retardateur aux électrons, ce qui permet de les placer dans la gamme d'énergie la mieux résolue. La longueur du tube de vol est de 2 m. Un solénoïde (en bleu) dans lequel est imposé un courant de 0,3 A (et 9,5 V à ses bornes) génère un champ magnétique statique qui guide les électrons vers le détecteur; il recouvre l'intégralité du tube de vol. Un cylindre en  $\mu$ -métal placé autour du solénoïde isole les électrons du champ magnétique ambiant (essentiellement le champ magnétique terrestre). Le détecteur est composé de deux galettes de micro-canaux (MCP) placées en chevron, suivies d'un écran de phosphore. Le potentiel entre l'écran de phosphore et la masse, découplé de la haute tension qui permet de l'alimenter est lu sur un oscilloscope. Dessin de Michel Bougeard.

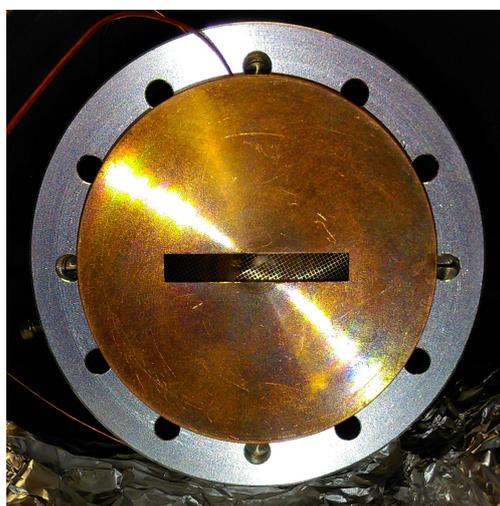
### 2.1.1 Description du MBES de la ligne 1 kHz

Le schéma du MBES utilisé sur la ligne expérimentale SE1 est présenté Figure 2.1.

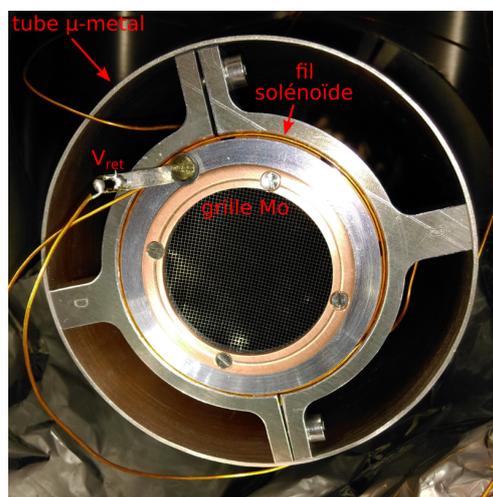
La détection dans cet instrument a été optimisée lors de la campagne expérimentale dans l'iodométhane, menée au tout début de cette thèse. L'optimisation a été menée en réglant correctement les positions de l'aimant, le courant générant un champ magnétique dans le tube de vol et en ajoutant des grilles de molybdène aux extrémités du tube de vol, d'une longueur de 2 m. Ces grilles, de transmission 80% chacune, permettent notam-



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



(b) Entrée du tube de vol.



(c) Sortie du tube de vol.

FIGURE 2.2 – Quelques images du MBES.

ment de définir un potentiel électrique retardateur sans déformer les lignes de champ magnétique. Leur ajout a permis une augmentation notable du niveau de signal ainsi qu'une meilleure résolution spectrale.

Les MCP et l'écran de phosphore, qui jouent ici le rôle d'une anode, sont mis sous tension par deux alimentations haute tension indépendantes. La tension appliquée aux bornes des MCP varie entre +1,7 et +2,0 kV. Elle est gérée grâce à un pont diviseur de tension 1/11 qui permet de polariser légèrement la face avant des MCP afin d'augmenter leur sensibilité. L'écran de phosphore est polarisé à +500 V au-dessus du voltage des MCP. Le signal correspondant aux photoélectrons est lu à ses bornes. Un boîtier de découplage permet de séparer l'alimentation haute tension du signal.

## 2.1. Spectromètre à temps de vol à bouteille magnétique

Les temps de vol sont enregistrés dans un oscilloscope à 1 GHz (LeCroy Waverunner 9104) dont la détection est déclenchée (*triggered*) à 1 kHz par le laser. Le pas temporel est d'une nanoseconde. Pour augmenter la résolution du spectromètre au niveau d'un pic d'énergie relativement élevée, échantillonné sur un moins grand nombre de points par l'oscilloscope, il est intéressant d'appliquer un potentiel retardateur  $V_{\text{ret}}$  afin d'ajuster leur temps de vol de manière à obtenir un meilleur échantillonnage.

Les principaux éléments à l'intérieur du MBES ont été photographiés à l'occasion de son optimisation et sont montrés Figure 2.2.

### 2.1.2 Calibration spectrale de la bouteille magnétique

La Figure 2.3 représente schématiquement les lignes du champ magnétique statique à l'intérieur du MBES. Ce nom de "bouteille magnétique" provient de la forme des lignes de champ magnétique, qui sont resserrées au niveau de la zone d'interaction avant de s'élargir et d'atteindre une position nominale.

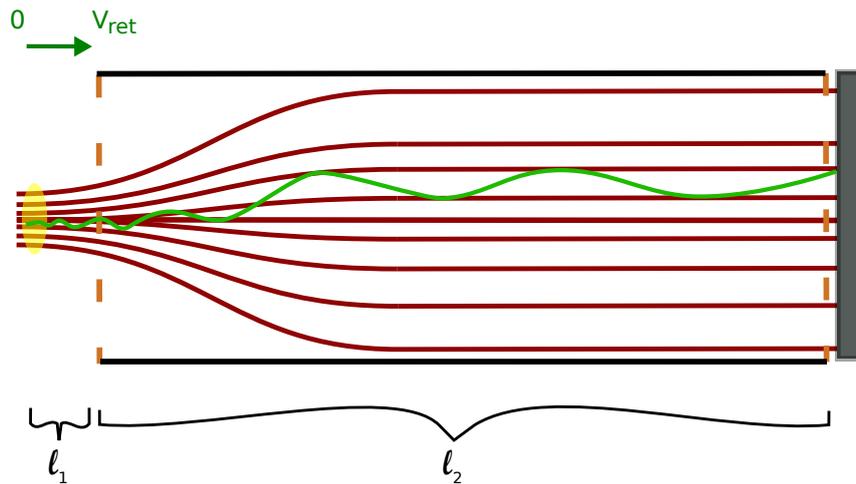


FIGURE 2.3 – Représentation schématique des lignes de champ au sein de la "bouteille magnétique" (rouge) et de la trajectoire d'un électron (vert) de la zone d'interaction (jaune) au détecteur (gris). Un potentiel retardateur  $V_{\text{ret}}$  peut de plus être appliqué entre la zone d'interaction (à 0 V) et la première grille (à  $V_{\text{ret}}$ ). Il est possible soit d'accélérer, soit de ralentir les électrons en fonction du signe du potentiel appliqué. La distance  $l_1$ , de quelques mm, correspond à la distance entre la zone d'interaction et la première grille; la distance  $l_2$ , de l'ordre de 2 m, à la distance entre les deux grilles.

La calibration entre temps de vol  $t_{\text{vol}}$  et énergie  $E_c$  de photoélectrons est établie avec la relation suivante, qui est la réciproque de l'équation (2.1) à laquelle des paramètres expérimentaux sont ajoutés :

$$t_{\text{vol}} = t_0 + \sqrt{\frac{L}{2m_e(E_c + V_{\text{ret}} - U_{CE})}} \quad (2.2)$$

où  $t_0$  est le temps de réponse de l'électronique (le délai entre l'impulsion laser et le *trigger* de l'oscilloscope),  $L = l_1 + l_2$  est la distance totale parcourue par les électrons,  $V_{\text{ret}}$  (de signe positif ou négatif) est le potentiel retardateur et  $U_{\text{CE}}$  est un éventuel effet parasite dit *effet de charge d'espace*.

Ce dernier terme est généralement négligé, mais peut éventuellement apparaître dans le cas où un trop grand nombre de photoélectrons sont émis (par exemple à forte densité de gaz et forte intensité laser). Dans ce cas, le nuage d'électrons émis est suffisamment dense pour que les électrons interagissent entre eux à proximité de la zone d'interaction. Cela se traduit pour un électron d'une énergie donnée par un décalage, positif ou négatif, de son temps de vol et affecte particulièrement les électrons de faible énergie.

### 2.1.3 Résolution spectrale de la bouteille magnétique

Les performances du MBES ont donc été optimisées en considérant les électrons Auger du xénon dans la bouteille magnétique.

#### 2.1.3.1 Effet Auger

L'effet Auger a été mis en évidence dans les années 1920 (Auger, 1925) et est l'un des nombreux effets dû à des corrélations électroniques.

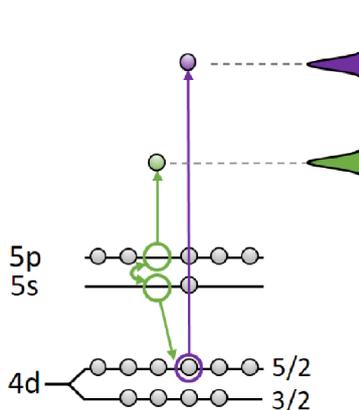


FIGURE 2.4 – Schéma de l'effet Auger dans le cas du xénon. D'après Zhong et al. (2020).

La Figure 2.4 illustre le principe de cet effet dans le cas d'un atome de xénon. L'absorption d'un photon XUV résulte en la photoionisation d'un électron de la couche interne  $4d$  (flèche mauve). Le trou  $4d^{-1}$  est ensuite comblé par un électron de valence  $5s$  (flèche verte vers le bas), ce qui résulte en l'émission d'un troisième électron issu de la couche  $5p$  auquel l'électron  $5s$  a transféré son énergie lors de sa relaxation (flèche verte vers le continuum). C'est ce troisième électron, le second à être ionisé, qui est appelé électron Auger et dont l'énergie est uniquement déterminée par la structure électronique de l'atome cible et par la règle de conservation d'énergie.

La finesse des pics Auger, qui sont bien connus dans le cas du xénon, et leur caractère indépendant de toute source de photon en font également une bonne référence pour calibrer les spectromètres à électrons (Carroll et al., 2002).

## 2.1. Spectromètre à temps de vol à bouteille magnétique

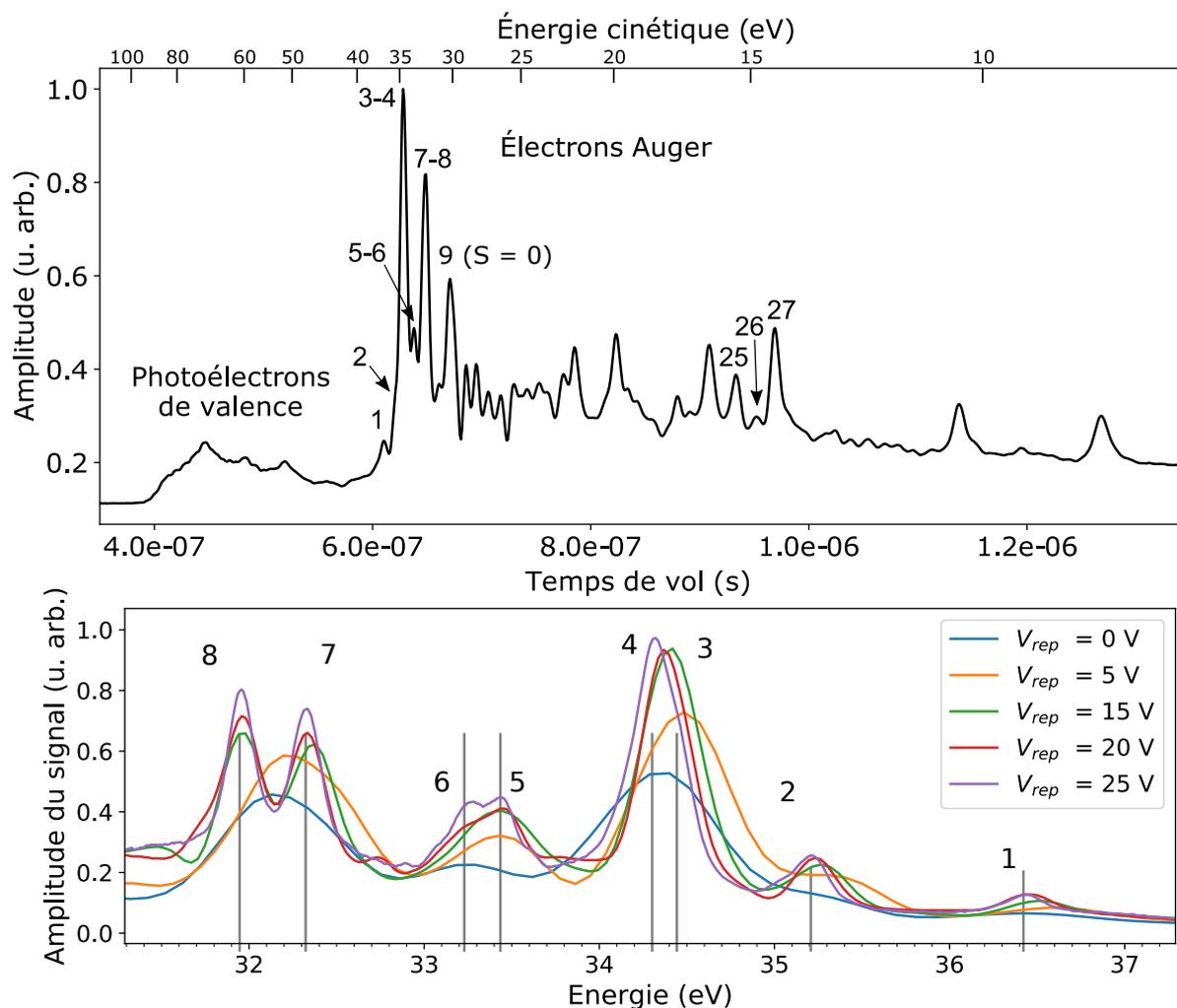


FIGURE 2.5 – (a) Spectre de photoélectrons du xénon détectés dans le MBES en l'absence de potentiel retardateur. Les photoélectrons de valence (détectés entre 400 et 600 ns) sont uniquement excités par les harmoniques d'énergie supérieure à 60 eV. Les harmoniques moins énergétiques sont coupées par le filtre en Zr afin de ne pas polluer le spectre Auger  $N_{4,5}OO$ . Les numérotations des pics sont les mêmes que [Carroll et al. \(2002\)](#). Seuls les pics discutés dans le texte sont numérotés. (b) Spectre Auger dans le xénon obtenu pour différents potentiels retardateurs.

Les performances du MBES ont donc été optimisées en considérant les électrons Auger du xénon dans la bouteille magnétique. La largeur spectrale des pics Auger, de quelques dizaines de meV, et la présence de doublets également séparés de quelques centaines de meV en font une cible permettant de bien tester les limites de la résolution du spectromètre.

Un spectre typique obtenu en excitant des atomes de xénon par des harmoniques d'ordre élevé générées dans du néon et filtrées par un filtre en zirconium de 200 nm est présenté Figure 2.5.

La résolution spectrale du MBES est évaluée de deux manières différentes. La première méthode consiste à considérer sa capacité de séparation de pics proches spectralement; elle correspond à la définition classique de la résolution. La seconde approche

consiste à mesurer l'élargissement d'un pic bien connu dû à la convolution avec la réponse du spectromètre. Cette démarche peut être effectuée dans un plus grand nombre de gaz cibles et permet de comparer plus facilement le MBES et le VMI, dans lequel le signal Auger du xénon est trop faible pour appliquer la première méthode.

La résolution relative du MBES est théoriquement constante sur une large gamme spectrale (de quelques eV à quelques dizaines d'eV) (Kruit et Read, 1983).

### 2.1.3.2 Séparation de doublets Auger du xénon

La première étude pour caractériser la résolution consiste à considérer des spectres d'électrons présentant des pics plus ou moins proches spectralement et de vérifier jusqu'à quelle différence d'énergie  $\Delta E$  l'instrument est capable de séparer ces pics. Cette quantité est généralement normalisée par l'énergie  $E$  à laquelle elle est considérée : on appelle ici résolution relative la quantité  $\Delta E/E$ , exprimée en %.

Il est alors nécessaire de s'affranchir de la largeur spectrale de la source de photons, qui est convoluée au spectre d'émission. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi pour cette étude de considérer les électrons Auger du xénon, leur énergie finale étant indépendante de l'excitation. Leur spectre présente un grand nombre de doublets. Nous avons ainsi étudié la capacité à séparer

- le doublet 3-4, séparé de 140 meV,
- le doublet 5-6, séparé de 210 meV,
- le doublet 7-8, séparé de 370 meV,
- le doublet 25-26, séparé de 570 meV et
- le doublet 26-27, séparé de 530 meV

des électrons Auger du xénon dans le MBES pour différentes valeurs de potentiel retardateur.

Ce type d'étude permet de borner la résolution. En l'absence de potentiel retardateur, comme montré sur la Figure 2.5 (a) seuls les doublets 25-26 et 26-27 sont clairement séparés. Ils sont d'énergie faible ( $\sim 15$  eV) correspondant à des temps de vol relativement longs (de l'ordre de la  $\mu\text{s}$ ), ce qui correspond à une résolution d'au pire 3,6% à cette énergie. Au-delà de 30 eV, aucun des doublets n'est séparé : la résolution est donc moins bonne que 1,0% (écart du doublet 7-8 normalisé par son énergie) dans cette région spectrale.

La Figure 2.5 (b) illustre l'intérêt du potentiel retardateur pour la résolution. On voit qu'il permet de résoudre les doublets 5-6 à partir d'un potentiel de 25 V; et le doublet 7-8 à partir d'un potentiel de 15 V.

Il est ainsi possible de résoudre le doublet Auger 7-8 du xénon séparé de 370 meV à l'énergie finale 19,63 eV, le doublet Auger 5-6 de largeur 210 meV à 8,34 eV et le doublet 2-3 séparé de 140 meV à 6,88 eV, ce qui concorde vers une résolution de  $\Delta E/E$  inférieure ou égale à 2% sur la gamme spectrale de 7 à 20 eV.

Cette technique donne au mieux une majoration de  $\Delta E/E$  autour d'une énergie fixée par le choix du potentiel retardateur.

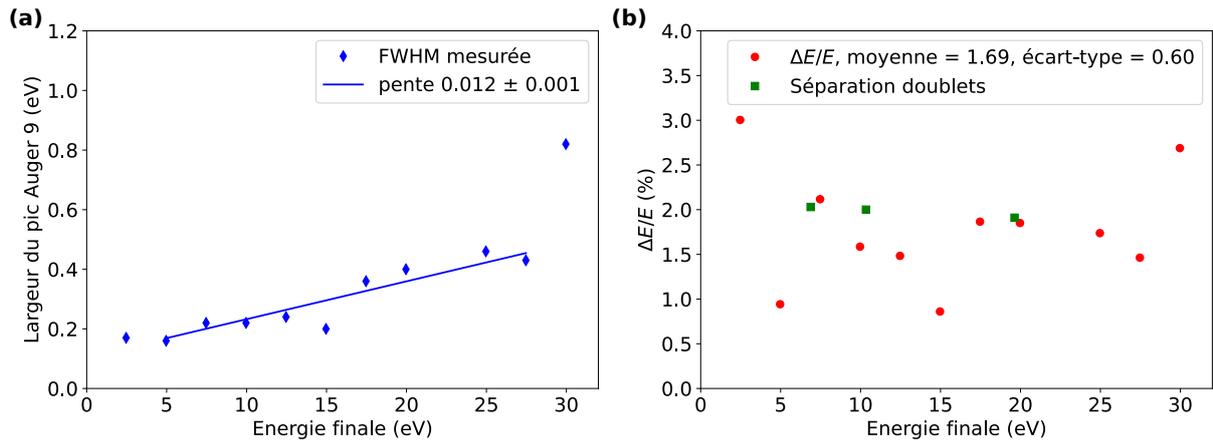


FIGURE 2.6 – (a) Largeur FWHM du pic Auger 9 du xénon en fonction de l'énergie finale du pic, variée par ajout d'un potentiel retardateur. Entre 5 et 27,5 eV, la largeur du pic augmente linéairement, ce qui suggère une plage spectrale où la résolution relative est constante. (b) Résolution relative du spectromètre entre 0 et 30 eV obtenue à partir des données de (a) et de l'équation (2.4), en rouge. Sur la plage spectrale où la largeur du pic augmente linéairement, la résolution est optimale et égale à 1,8% en moyenne. Ces résultats sont cohérents avec les résolutions extraites à partir de la séparations des doublets Auger (2.1.3.2) (vert).

### 2.1.3.3 Elargissement d'un pic Auger

Pour caractériser la résolution sur une plus large gamme spectrale, il est également intéressant de considérer l'élargissement des pics dû à la convolution avec la réponse du spectromètre, supposée gaussienne. Cela correspond à une définition plus indirecte de la résolution spectrale, puisqu'on ne détermine pas directement un "pouvoir de séparation" de l'instrument, mais une largeur de fonction d'appareil, ce qui permet de l'évaluer en l'absence de doublets ou de structures spectrales fines dans le système d'intérêt.

Une grandeur permettant de caractériser la résolution est la largeur à mi-hauteur (abrégiée en FWHM pour *Full Width at Half Maximum*) d'un pic de largeur "intrinsèque"  $\Delta p$  à l'énergie  $E$  est ainsi :

$$\Delta u = \sqrt{\Delta p^2 + \Delta E^2} \quad (2.3)$$

où  $\Delta u$  est la FWHM effectivement mesurée et  $\Delta E$  est la résolution absolue du spectromètre à l'énergie  $E$ . Dans le cas de l'étude du MBES, la largeur spectrale du pic Auger 9 du xénon est considérée. Sa largeur est bien connue grâce à l'étude de [Carroll et al. \(2002\)](#) : la FWHM de leur mesure est de 158 meV, pour une résolution absolue de 40 meV à cette énergie. On considère alors que la largeur intrinsèque de ce pic  $\Delta p$  est de 153 meV. On évalue sa largeur pour différents potentiels retardateurs, représentée Figure 2.6(a) afin de déterminer la résolution  $\Delta E/E$  pour différentes énergies finales Figure 2.6(b).

Ainsi, on peut en déduire la résolution  $\Delta E/E$  à partir de la largeur du pic grâce à l'équation (2.3).

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{E} \sqrt{\Delta u^2 - \Delta p^2} \quad (2.4)$$

On retrouve alors, en dehors des deux points extrêmes à 0 et 30 eV une résolution comprise entre 1,5 et 2%. Ces valeurs de résolution spectrale sont celles attendues à partir de ces caractéristiques.

Dans la suite de nos études, conformément à ce qui a été montré dans la Figure 2.6, nous considérerons ainsi que la résolution du MBES est de

$$\Delta E / E_{\text{TOF}} = 1,7 \pm 0,6\% \quad (2.5)$$

sur la gamme spectrale 0 – 30 eV.

### 2.1.4 Limitations à la résolution

L'ajout d'un potentiel retardateur permet ainsi de placer les pics d'intérêt à des énergies bien résolues dans le MBES, mais présente l'inconvénient de ne pas permettre la détection des électrons dont l'énergie en eV est inférieure au potentiel retard appliqué en volts. Lorsque l'on souhaite détecter sur un large intervalle spectral, les temps de vol correspondants ne seront pas tous échantillonnés avec un pas constant : il n'est alors pas possible de tous les placer à la résolution optimale.

La résolution est par ailleurs limitée par les trajectoires d'électrons de même énergie mais de directions de photoémission différentes, qui sont théoriquement détectés au même instant. La multiplicité des directions de photoémission résulte en un élargissement des pics appelé "*backward-forward*". Les extrémités du pic sont délimitées par les électrons déjà émis dans la direction du détecteur (*forward*) et par ceux émis dans la direction diamétralement opposée (*backward*). Il est alors nécessaire d'appliquer le plus grand champ magnétique possible pour que les trajectoires *backward* soient de longueur la plus proche possible des *forward* et donc de rapprocher l'aimant de la zone d'interaction. Cela a cependant lieu au prix du niveau de signal, car rapprocher l'aimant de la zone d'interaction sélectionne une plus petite zone où les lignes de champ permettent aux électrons de se diriger vers le détecteur.

Une autre limitation à la détection dans un MBES, comme dans tout spectromètre à électrons, est la présence d'effets de charge d'espace déjà mentionnés précédemment. En présence d'un trop grand nombre de charges, les temps de vol sont décalés par les interactions internes au nuage de photoélectrons émis. Cela génère une erreur systématique sur les énergies des pics qui ne peut pas être simplement compensée car elle varie beaucoup selon les conditions expérimentales (flux de photons, pression de gaz locale difficile à contrôler en sortie de l'aiguille, etc.). Pour les éviter, il est nécessaire de travailler à des pressions relativement faibles au niveau du jet de gaz.

### 2.2 Spectromètre imageur de vecteur vitesse

Un spectromètre imageur de vitesse a été développé dans le cadre de la thèse de Dominique [Platzer \(2020\)](#) en parallèle des mesures menées dans le MBES et le VMI de Lionel Poisson. L'intégralité de sa démarche de conception et les premiers tests effectués dans cet instrument sont décrits avec une grande précision dans son manuscrit. Dans cette partie, le fonctionnement du VMI est rappelé puis l'évaluation de ses performances établie au cours des présents travaux est présentée.

Deux familles de spectromètres, développées en parallèle depuis les années 1990, permettent d'accéder au moment d'un photoélectron et/ou d'un ion lors de la photoionisation.

Les instruments de type *Reaction Microscope* (REMI) ([Ullrich et al., 1997](#)) permettent de mesurer la vitesse 3D de l'espèce chargée (voir Figure 2.7). Lors d'un processus photoinduit, le temps de vol ainsi que la position d'impact des ions sur les détecteurs sont corrélés pour reconstruire les trois composantes spatiales de leur vecteur vitesse initial dans le référentiel du laboratoire. Ce type d'instrument a par la suite été largement développé, notamment en ajoutant des sources froides de gaz à l'aide de jets supersoniques pour améliorer leur résolution spectrale, d'où le nom actuellement en usage de *COLd-Target Recoil Ion Momentum Spectrometer* (COLTRIMS) ([Dörner et al., 2000](#)). Les photoélectrons peuvent être également détectés et corrélés aux ions ([Lafosse et al., 2000](#)), d'où l'appellation alternative de *electron-ion 3D momentum spectrometer*.

L'accès au vecteur vitesse, à la corrélation électron-ion et, dans le cas d'une réaction dissociative, l'hypothèse d'*axial recoil* (les fragments sont détectés dans la direction d'orientation qui était la leur avant la dissociation) permettent de caractériser la photoémission **dans le référentiel moléculaire** ([Lafosse et al., 2002](#) ; [Lebech et al., 2003](#)). Ces instruments permettent une grande précision spatiale et spectrale, et sont utilisés principalement avec des sources de photons à fort taux de répétition, accordables et fines spectralement comme les synchrotrons et les lasers à électrons libres.

Ce type d'instrument présente cependant des limitations. En particulier la reconstruction de signaux en coïncidence rend nécessaire le fait de travailler avec des flux de photons très faibles afin de limiter le nombre d'événements par impulsion. Cela impose, pour pouvoir obtenir la statistique suffisante, de travailler à des cadences les plus élevées possibles (au moins 10 kHz), ce qui reste compatible avec des sources harmoniques issues de laser Titane-Saphir mais rend ces instruments particulièrement contraignants sur ce type de ligne. Les réactions pour lesquelles on peut aller jusqu'à la reconstruction du référentiel moléculaire sont par ailleurs nécessairement dissociatives, puisqu'il est nécessaire de générer des fragments chargés. La résolution spectrale à basse énergie de photoélectrons (moins d'un eV à quelques eV) y est également limitée. Les atomes n'ont pas d'axe d'orientation particulier : les mesures COLTRIMS dans des atomes sont donc directement "dans le référentiel atomique". La détection en coïncidence permet dans ce cas de supprimer le bruit statistique.

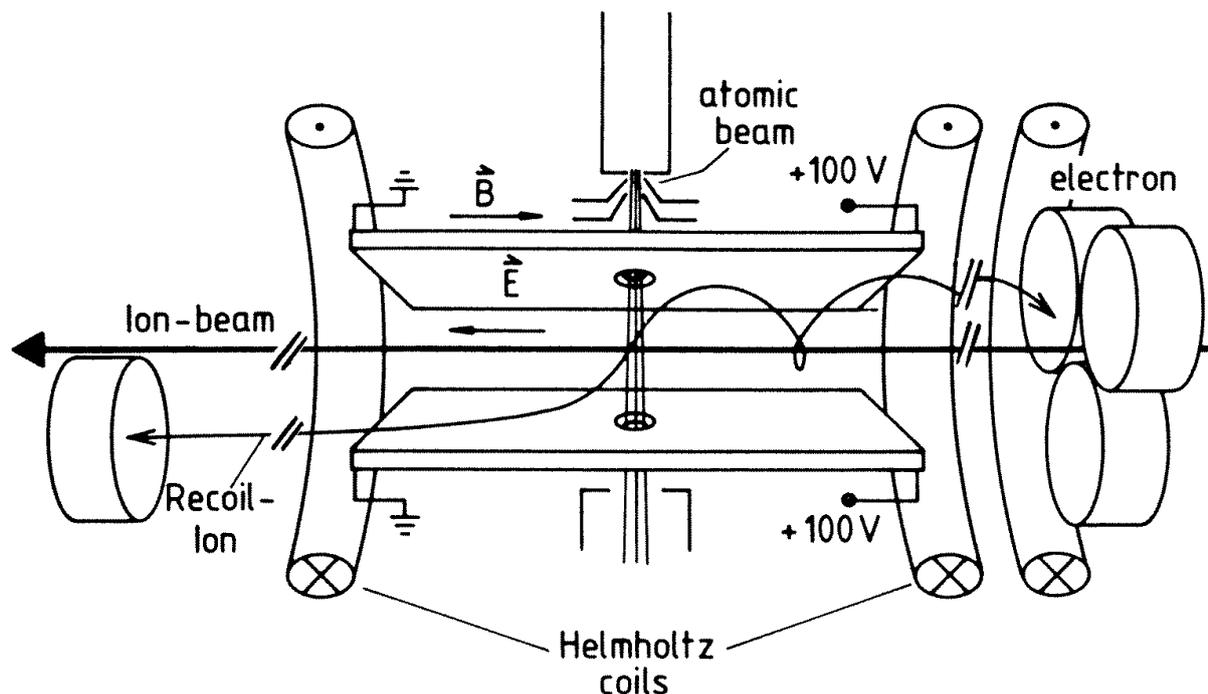


FIGURE 2.7 – Schéma de principe d'un COLTRIMS. D'après *Ullrich et al. (1997)*.

Les spectromètres à imagerie de vecteur vitesse (VMI) permettent de retrouver le vecteur vitesse d'une particule chargée photoémise en la projetant à l'aide d'un champ électrostatique sur un détecteur plan (*Eppink et Parker, 1997*). Cette information est bien sûr moins complète que celle obtenue dans les COLTRIMS. L'accès au vecteur vitesse est également moins direct, puisqu'un algorithme d'inversion fonctionnant sous certaines hypothèses est nécessaire pour reconstruire cette information. Ce type d'instrument permet cependant d'étudier une grande diversité de processus menant à l'ionisation. Il est de plus possible d'accumuler un grand nombre d'événements par impulsion dans un VMI et ainsi de travailler avec des sources de photons de plus basses cadences. Cet instrument peut par ailleurs être optimisé pour présenter une excellente résolution spectrale à basses énergies. Ce type d'instrument est ainsi complémentaire des spectromètres de type REMI. La possibilité de travailler à faible cadence (1 kHz) dans un VMI nous a ainsi poussé à développer un instrument de ce type sur la ligne SE1 (*Platzer, 2020*).

## 2.2.1 Principe de l'imagerie de vecteur vitesse

### 2.2.1.1 Structure

Un VMI permet de mesurer la projection en 2D du vecteur vitesse d'une particule chargée émise entre deux électrodes sur la projection sur un plan (en 2D). Son principe de fonctionnement est illustré sur la Figure 2.8.

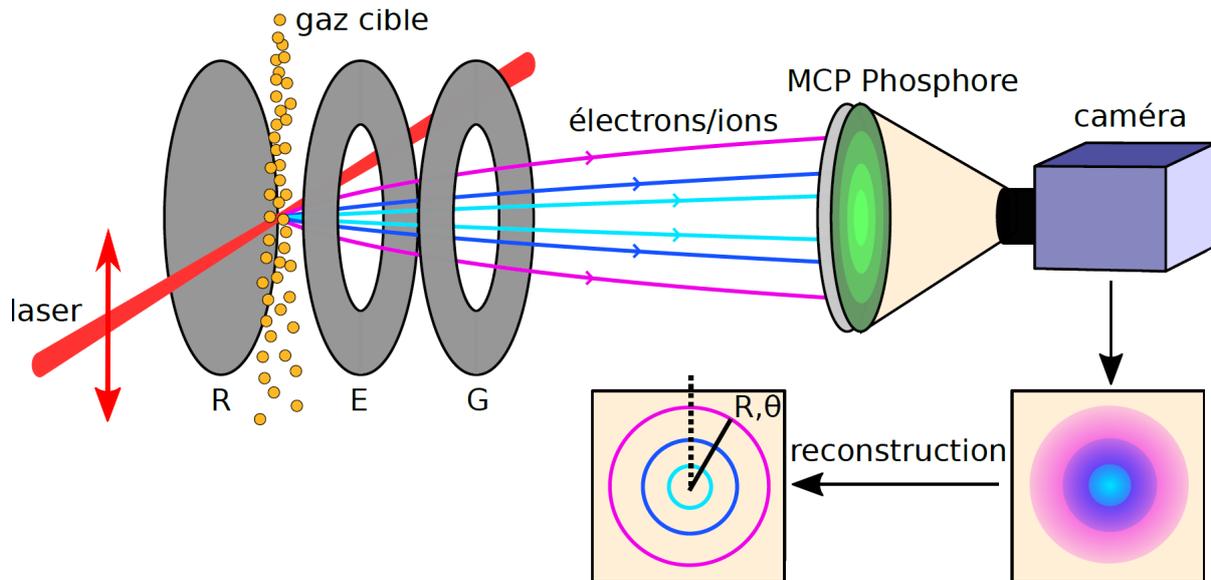


FIGURE 2.8 – Schéma de principe du VMI. Le champ laser, polarisé verticalement ici, ionise les atomes du gaz cible. Le champ électrique généré par les électrodes repousse les particules chargées (ions ou électrons selon la polarisation appliquée) vers le détecteur. Après une cascade d'électrons créée par une MCP, les impacts des particules sont imagés sur une plaque de phosphore, elle-même photographiée par une caméra. Un algorithme de reconstruction permet de retrouver l'énergie et l'angle de photoémission de chaque particule. D'après [Platzer \(2020\)](#).

Considérons une particule chargée émise avec une certaine énergie et une certaine direction initiale par une impulsion polarisée verticalement. Elle appartient à une sphère de particules chargées dont le rayon est proportionnel à la norme du vecteur vitesse initial. Ces sphères de particules de même énergie sont appelées sphères de Newton.

La forme des électrodes et les potentiels appliqués sur chacune sont choisis de telle sorte que les lignes de champ électrique se comportent comme une lentille électrostatique qui projette ces sphères de Newton sur le détecteur. Lorsqu'un axe de symétrie cylindrique est présent dans le système, il est possible de reconstruire les sphères à partir de leur projections planes par transformée d'Abel inverse. Ceci est le cas lorsque la polarisation du laser est linéaire et contenue dans le plan du détecteur comme dans la Figure 2.8. Après cette inversion, le rayon des sphères reconstruites correspond alors à la norme du vecteur vitesse initial et l'angle par rapport à la projection de la polarisation du laser à l'angle d'émission des particules.

Le champ ionisant doit ainsi présenter une géométrie particulière par rapport au plan de détection. Il doit présenter un axe privilégié qui introduit la redondance nécessaire :

- pour une polarisation linéaire et incluse dans le plan de détection, il s'agit de la direction de polarisation. La propagation est orthogonale à l'axe du VMI et à la polarisation.
- pour une polarisation circulaire, il s'agit de l'axe de propagation du faisceau, généralement compris dans le plan de détection.

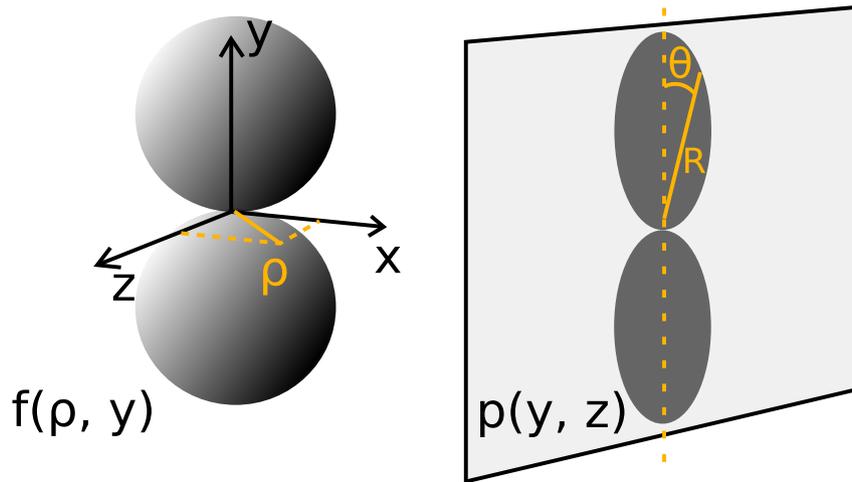


FIGURE 2.9 – Illustration de la projection  $p(y, z)$  d'une distribution  $f(\rho, y)$  de symétrie cylindrique sur le plan  $(x, y)$  contenant l'axe de symétrie. D'après [Platzer \(2020\)](#).

On considère également des impulsions ionisantes ne présentant pas d'effets sub-cycle optique, qui cassent la symétrie du champ.

Dans le cas des expérimentations présentées dans cette thèse, la polarisation est toujours linéaire et placée dans le plan de détection pour pouvoir appliquer l'inversion d'Abel. Notons pour finir que dans le cas d'une absence de symétrie cylindrique, une reconstruction tomographique est possible, mais plus exigeante puisqu'elle requiert de multiples projections pour reconstruire une seule image des moments.

### 2.2.1.2 Inversion d'Abel

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

$$p(y, z) = 2 \int_z^\infty \frac{f(\rho, y)\rho}{\sqrt{\rho^2 - z^2}} d\rho, \quad (2.6)$$

où la projection  $p(y, z)$  est obtenue à partir de la distribution  $f(\rho, y)$  projetée sur le détecteur. Les systèmes de coordonnées sont représentés sur la Figure 2.9.

Réciproquement, dans ces mêmes conditions,  $f(\rho, y)$  peut être obtenue à partir de la projection  $p(y, z)$  analytiquement. Cela correspond à la transformation d'Abel inverse :

$$f(\rho, y) = -\frac{1}{\pi} \int_\rho^\infty \frac{dp(y, z)}{dz} \frac{dz}{\sqrt{z^2 - \rho^2}} \quad (2.7)$$

Cette formule analytique n'est cependant pas celle utilisée ici pour calculer numériquement les inversion d'Abel à partir des données enregistrées par la caméra. L'opérateur dérivée à l'intérieur de l'intégrale introduit en effet beaucoup de bruit numérique. C'est pourquoi d'autres méthodes numériques ont été développées pour reconstruire la transformée d'Abel inverse.

Le principe général de ces méthodes consiste à ajuster l'image sur un ensemble de fonctions de bases du plan. Ces dernières peuvent être projetées par transformation d'Abel directe, comme dans polar BASIS Set EXpansion (Garcia et al., 2004), utilisé ici pour analyser les données issues du VMI de Lionel Poisson. Il s'agit de l'une des méthodes les plus répandues.

Une autre méthode un peu plus rapide est DAVIS (Direct Algorithm for Velocity-map Imaging System) (Harrison et al., 2018), où les fonctions de base sont exprimées analytiquement afin de gagner du temps de calcul. Elle a été implémentée par Dominique Platzer pour l'analyse des données de son VMI. Les deux méthodes donnent des résultats très proches.

Dans les deux cas, le signal  $S(R, \theta)$  obtenu après inversion d'Abel est décomposé sur une base de polynômes de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  – ce qui est fait directement avec DAVIS :

$$S(R, \theta) = \sum_{l=0}^N h_l(R) P_l(\cos \theta). \quad (2.8)$$

où  $N$  est égal à deux fois le nombre de photons impliqués dans la transition. Dans le cas d'une transition à un photon sur une cible atomique, cette équation se simplifie en (Cooper et Zare, 1968) :

$$S(R, \theta) = h_0(R) + h_2(R) P_2(\cos \theta), \quad (2.9)$$

où  $h_0$  représente alors le signal intégré angulairement. Par symétrie "haut-bas" du champ ionisant (et du gaz cible dans le cas d'atomes), les composantes impaires sont nulles. Dans le cas de transitions à deux photons, le développement est poussé jusqu'à  $N = 4$  (Lambropoulos, 1976).

### 2.2.2 Les autres modes d'utilisation du VMI

Les VMI ont été développés en parallèle des MBES et d'autres spectromètres de photoélectrons. Le rapport de tension entre les électrodes permet de modifier la lentille électrostatique en changeant les lignes de champ électrique au sein de l'instrument et de passer d'un mode d'utilisation à l'autre.

#### 2.2.2.1 Temps de vol

En sélectionnant un rapport de tension  $V_E/V_R$  de l'ordre de 0,5, il est possible de déplacer les lignes de champ de telle sorte que deux particules de même énergie aient le même temps de vol; leur localisation sur le détecteur n'a alors plus de sens physique (il ne permet plus de retrouver le vecteur vitesse initial).

Le design du VMI permet d'accéder à ce mode, mais il faudrait changer la caméra par un oscilloscope pour mesurer les temps d'arrivée des particules.

### 2.2.2.2 Imagerie de position

Ce mode permet d'imager la zone d'interaction. Il est obtenu en choisissant un rapport de tension  $V_E/V_R$  de 0,9. La position des impacts des particules sur le détecteur dépend alors essentiellement de leur position initiale, ce qui permet d'imager la zone d'interaction. Ceci est particulièrement utile pour vérifier que la zone d'interaction (entre le faisceau ionisant et le jet de gaz) est bien positionnée et la plus petite possible afin de conserver une bonne résolution. Elle permet également de régler la position du jet de gaz vis-à-vis de l'écorceur.

### 2.2.3 Description du VMI de la ligne 1 kHz

L'originalité du design de ce VMI provient de sa relative simplicité – la lentille électrostatique n'est composée que de trois électrodes, comme le design original de [Eppink et Parker \(1998\)](#), qui permet tout de même d'obtenir une bonne résolution spectrale sur une large bande spectrale (44 eV). On peut noter que certains systèmes ont été développés avec un plus grand nombre d'électrode afin d'avoir un meilleur contrôle sur la résolution spectrale ([Kling et al., 2014](#)).

Un plan en coupe est présenté Figure 2.10. Le blindage magnétique est assuré par les électrodes elles-mêmes, qui sont construites en  $\mu$ -métal et par un cylindre qui protège les derniers centimètres de propagation des particules. Cette géométrie permet de maximiser la taille des électrodes (donc la résolution) à un encombrement donné (cf plus bas).

### 2.2.4 Points de fonctionnement du VMI

Dans cette section, les aspects techniques de l'utilisation du VMI et les points de fonctionnement utilisés lors des campagnes expérimentales de ces travaux sont rappelés.

#### 2.2.4.1 Zone d'interaction

La zone d'interaction entre le laser et le jet de gaz est définie comme l'intersection entre le volume dont les dimensions sont définies par le foyer du laser (sa longueur étant définie par la longueur de Rayleigh du laser et son diamètre par la taille radiale du faisceau) et la géométrie de jet de gaz. La position du jet de gaz dans la zone d'interaction est fixée par celle de l'écorceur et ne peut pas être déplacée. Le choix de l'intersection entre le foyer du laser et le jet de gaz est donc principalement réalisé en ajustant les paramètres du faisceau laser.

#### Foyer du laser

Le foyer du laser dans le VMI peut être imagé sur une caméra en plaçant un miroir à 45° amovible entre le miroir torique et le VMI.

Le laser et les harmoniques sont focalisés dans le VMI par un miroir torique de focale  $f' = +500$  mm placé 1 m après le foyer du MBES. Ce miroir torique est utilisé en géométrie 2f-2f, qui minimise les aberrations et image théoriquement le foyer du MBES avec un

## 2.2. Spectromètre imageur de vecteur vitesse

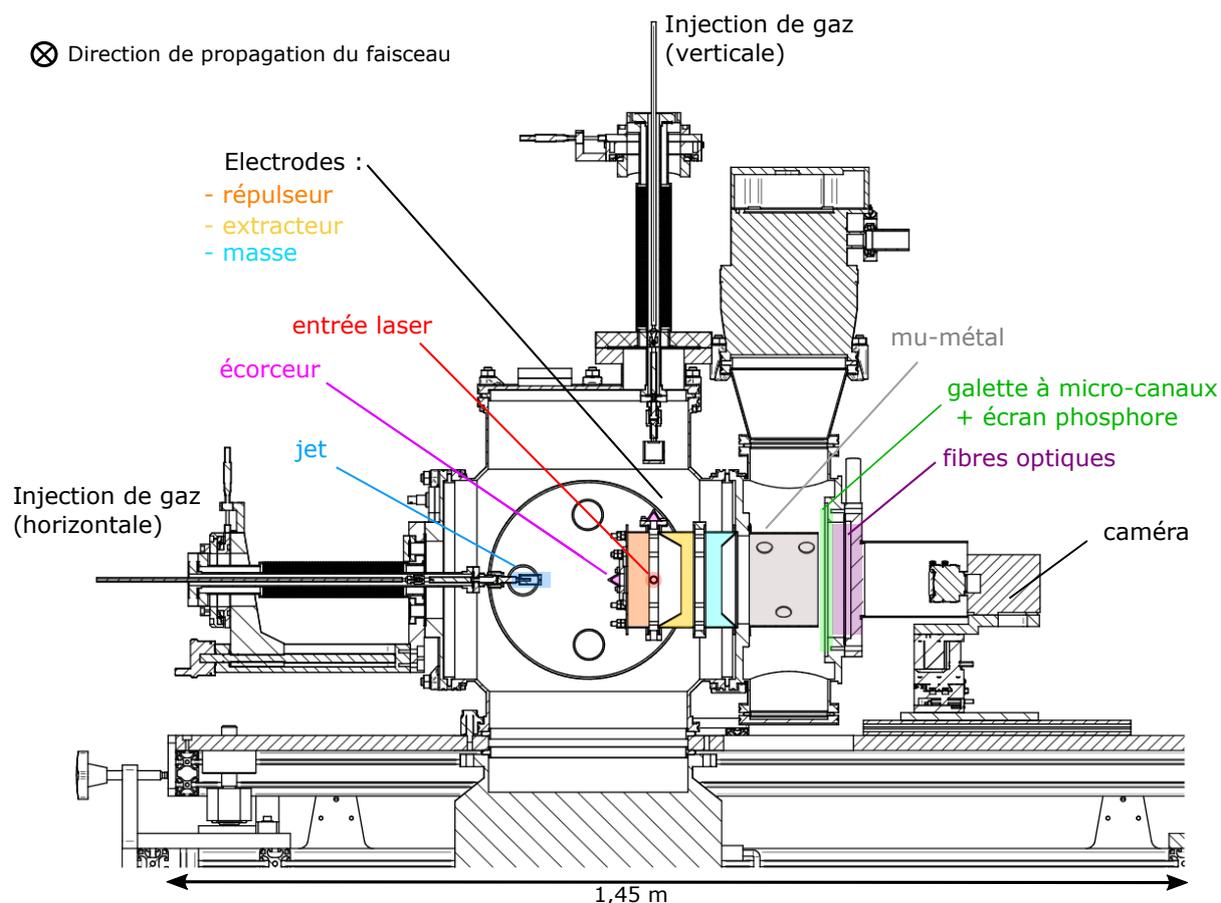


FIGURE 2.10 – Schéma du VMI. Le gaz peut soit être injecté à l'horizontale, soit à la verticale : les deux configurations possibles sont représentées sur le schéma. La tête d'injection est ici un jet de diamètre  $100\ \mu\text{m}$ , qui peut être remplacé par une vanne pulsée. Les électrodes sont maintenues par des entretoises en téflon (PTFE). Un écorceur placé à l'arrière de l'électrode répulseur (configuration horizontale) ou sur l'entretoise isolante (configuration verticale) sélectionne une partie du jet. Le faisceau entre par un trou dans l'entretoise qui maintient le répulseur. Les trois électrodes sont en  $\mu$ -métal, ce qui isole les particules chargées se propageant dans le cylindre de vol des champs magnétiques externes. Un second cylindre de  $\mu$ -métal continue le blindage magnétique de l'électrode de masse jusqu'à la détection. La distance entre zone d'interaction et détecteur est de 250 cm de longueur. Ce dernier est composé d'une galette à micro-canaux et d'un écran de phosphore émettant à 545 nm suivi d'une matrice de fibres optiques scellée au hublot, qui est ensuite imagée sur une caméra. Dessin de Christophe Pothier.

grandissement de 1. Cependant, dans les expériences réalisées, la position du foyer<sup>1</sup> était  $\sim 5\ \text{cm}$  en amont du centre du VMI. Le faisceau au centre du VMI est donc plus grand que celui du MBES : son diamètre en  $1/e^2$  est d'environ  $500\ \mu\text{m}$  et sa distance de Rayleigh de

1. au sens du meilleur compromis entre les foyers sagittaux et transversaux, clairement séparés par la présence de l'astigmatisme accumulé sur deux miroirs toriques

10 mm environ pour un foyer de 250  $\mu$  m dans le MBES. Des iris de diamètre 2 mm sont placés à l'entrée et à la sortie des électrodes (ils sont fixés à l'entretoise) afin de positionner finement le foyer au centre du VMI.

### **Injection de gaz**

Dans le cas des mesures effectuées pour caractériser le VMI, un écorceur dont le trou est de diamètre 1 mm sélectionne la portion la plus froide et la moins divergente d'un jet de gaz continu. La pression arrière du gaz injecté est alors contrôlée par une microfuite.

Pour les mesures présentées dans le chapitre 5, cette tête est remplacée par une vanne pulsée Attotech GR001 afin de mieux contrôler l'injection de gaz et baisser la pression résiduelle dans le système tout en maintenant une grande pression locale au moment de l'interaction avec le laser. La pression arrière de la vanne est de 2 bar. L'ouverture de cette vanne est contrôlée par un cristal piézoélectrique. Des portes de tension synchronisées sur le laser sont appliquées sur le cristal, ce qui permet de contrôler l'ouverture de la vanne. Dans la configuration actuelle, la vanne est ouverte 150  $\mu$ s par tir laser.

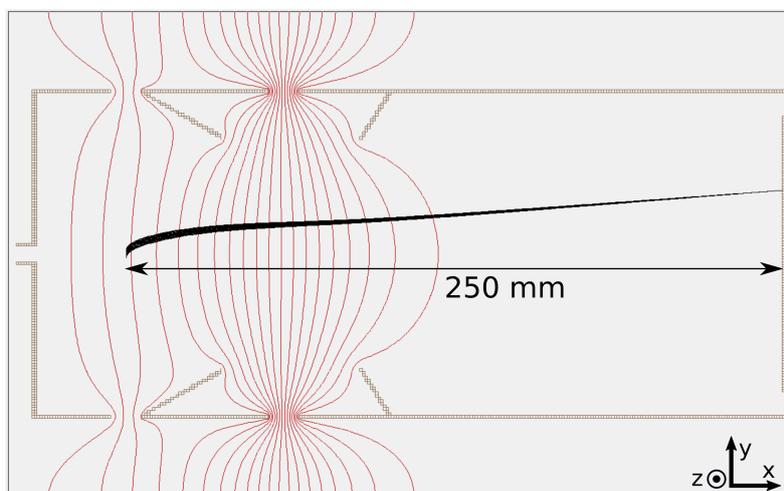
La géométrie de la zone d'interaction est l'un des axes d'amélioration du VMI. Malgré l'ajout d'une pompe turbomoléculaire, la pression résiduelle autour de l'écorceur est suffisante pour qu'une partie du gaz se diffuse dans la zone d'interaction par les orifices permettant le passage du laser. Ce VMI est en effet utilisé dans un régime où beaucoup d'événements par tir sont générés. Les pressions de gaz typiquement utilisées sont assez élevées afin de maximiser le signal. La pression maximale choisie est limitée par la MCP et est choisie de manière à ce que la MCP puisse être alimentée sans risques (La pression côté détecteur doit être située en dessous de  $10^{-5}$  mbar).

En particulier, du gaz est présent tout le long du trajet du laser à des pressions suffisantes pour que des photoélectrons soient émis, y compris à des positions éloignées du centre de symétrie de la lentille électrostatique. Ces derniers peuvent alors perturber l'inversion d'Abel et créer des artefacts sur l'image. La vanne pulsée Attotech ne permet pas de faire baisser la pression résiduelle de façon significative. Le remplacement de cette vanne par un système plus efficace est en cours.

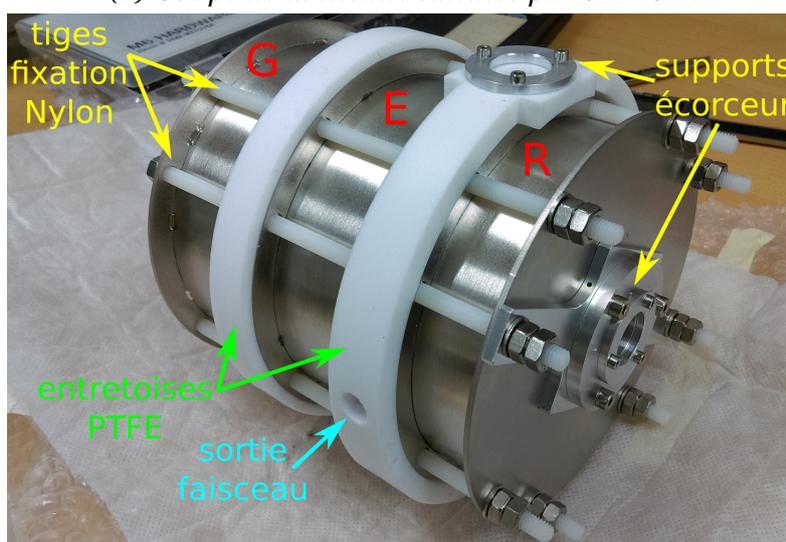
#### **2.2.4.2 Lentille électrostatique**

La forme et les dimensions de la lentille électrostatique sont les éléments les plus innovants de ce VMI. Le profil des électrodes et les rapports de tensions appliquées sur ces dernières ont été optimisés grâce au logiciel SIMION. La forme des électrodes est conçue à partir des designs de [Wrede et al. \(2001\)](#) et [Marchetti et al. \(2015\)](#). Le diamètre intérieur des électrodes, ainsi que celui du détecteur (MCP + phosphore) de 75 mm permettent d'obtenir une bonne résolution tout en conservant un faible nombre d'électrodes, contrairement à d'autres designs à haute résolution tels que celui proposé par [Garcia et al. \(2005\)](#) (9 électrodes) ou [Kling et al. \(2014\)](#) (11 électrodes). Cela permet une manipulation plus simple et rapide en salle expérimentale.

La lentille électrostatique est ainsi composée de trois électrodes : le répulseur (R), l'extracteur (E) et la masse (G). Une vue en coupe et une photographie des électrodes sont présentées Figure 2.11. La longueur totale parcourue par les particules chargées est 250 mm.



(a) Coupe de la lentille simulée par SIMION.



(b) Photo de la lentille électrostatique.

FIGURE 2.11 – Design de la lentille électrostatique. D'après [Platzer \(2020\)](#).

L'électrode de masse est à 0 V. C'est le rapport des tensions entre extracteur et répulseur qui définit le mode d'utilisation du VMI. Ce VMI a été conçu de telle sorte que ce rapport doit être de 0,8 pour imager les vecteurs vitesse.

Expérimentalement, le potentiel du répulseur peut être varié entre  $\pm 0,5$  et  $\pm 5$  kV. Il est géré par une alimentation haute tension 'Parker' de tension maximale de sortie 5 kV, ce qui permet de détecter des électrons d'énergie maximale 44 eV. Cette alimentation permet de régler le potentiel du répulseur dans un premier temps, puis le ratio entre le répulseur et l'extracteur. Ainsi, pour changer l'intervalle d'énergie considérée, il suffit ensuite de modifier le potentiel du répulseur.

Les mesures à haute énergie sont ainsi effectuées pour un potentiel répulseur de 5 kV. Pour augmenter la résolution à basse énergie (de photoélectrons ou pour les ions, il est intéressant d'effectuer des mesures à plus basse tension de répulseur, (typiquement 1 kV). Il est possible de descendre jusqu'à 500 V environ. En deçà, la vitesse d'arrivée sur le détecteur est trop basse pour permettre une détection efficace des particules.

Les électrodes pourraient supporter une tension appliquée allant jusqu'à 10 kV moyennant l'alimentation haute tension adaptée.

### 2.2.4.3 Détecteur

Le détecteur est composé d'une unique galette à micro-canaux et d'un écran de phosphore associé (Photonis APD 1 PS 75/12/10/8 I 60 :1 NR 8" P43).

#### Détection de photoélectrons

La tension appliquée aux bornes de la MCP peut éventuellement être sous forme de porte déclenchée après le passage du laser, sommée à une composante continue. Ce dispositif est en règle général primordial pour l'imagerie d'ions afin de sélectionner les espèces ioniques d'intérêt. Dans le cas des photoélectrons, cette porte est utilisée de manière à filtrer les photoélectrons ne résultant pas de la photoionisation. Par exemple, des électrons secondaires peuvent être émis lorsque les ions associés frappent le répulseur ce qui conduit à une pollution des images. Ce créneau est généré par un générateur d'impulsion GINI (fourni par des électroniciens de l'ISMO) synchronisé sur le laser, qui délivre des créneaux de 1 V. La largeur des créneaux, variable, est généralement fixée à 200 ns. Un commutateur haute tension (Behlke GHTS 30) alimenté par un générateur (Stanford PS350/5000V-25W) amplifie ce créneau. Ce dernier est finalement sommé à un voltage continu fourni par une autre voie de l'alimentation Parker. La tension maximale totale (créneau + continu) appliquée à la MCP ne doit pas dépasser 1,1 kV en valeur absolue.

Selon le niveau de signal, il est intéressant de jouer sur les contributions des deux tensions. Généralement, aucun signal n'est détecté en-dessous d'une tension totale d'environ +700 V. Pour détecter des signaux très intenses, la tension continue est généralement choisie assez élevée (+700 V pour +300 V dans le créneau). A l'inverse, lorsque le signal attendu est faible, il est intéressant d'augmenter le poids relatif du créneau afin de minimiser le bruit généré par la composante continue.

#### Détection de cations

La détection de cations permet d'ajuster finement l'alignement du laser : le centre de l'image en mode imagerie de vitesse et en mode imagerie de position doit être le même. Ce centre est également identique au centre de l'image des photoélectrons.

Il n'est pas nécessaire d'appliquer de créneau pour détecter les ions, car il n'y a pas de génération de cations secondaires après la photoémission. Une tension continue de +800 V est généralement appliquée à la MCP. Pour détecter les cations avec la meilleure résolution spectrale ou spatiale possible, des tensions faibles, de l'ordre de 500 V à 1 kV sont appliquées sur le répulseur.

### Imagerie de l'écran de phosphore

La caméra qui permet d'imager l'écran de phosphore est également un élément crucial pour la résolution des mesures. Il s'agit d'une caméra PCO Edge 4.2. Son capteur est une matrice CMOS de dimension 13,3×13,3 mm, de résolution 2048×2048 pixels. Son rendement quantique est de 80% à 545 nm et les valeurs d'intensité détectées sont encodées sur 16 bits. Elle peut enregistrer jusqu'à 30 images par seconde. Dans les présents travaux, la caméra est plutôt utilisée avec des temps de pose de 200 ms et en accumulant les images pendant quelques secondes afin d'avoir un haut niveau de signal. L'objectif de la caméra est un Xenon 0,95/25 (Schneider-Kreuznach) possédant une grande ouverture relative f/0,95 permettant de collecter un maximum de photons et d'imager l'écran de phosphore sur un capteur CCD. Un filtre vert est également placé devant l'objectif afin de filtrer la lumière IR parasite provenant de réflexions secondaires dans l'enceinte du VMI.

Il n'est pas possible de mettre au point sur la totalité de l'écran. Pour les mesures effectuées au chapitre 5, la mise au point est optimisée au centre de l'image, pour les électrons de basses énergies. Pour les études de résolution, la mise au point est un compromis permettant une imagerie convenable sur la plus large gamme possible.

Un axe d'amélioration est de changer le régime d'acquisition des images (en diminuant les durées d'acquisition par image et en diminuant la pression de gaz) pour pouvoir détecter des électrons uniques bien séparés. Il est alors possible de regrouper les pixels correspondant à un même électron afin de déterminer plus précisément sa position sur le détecteur en cherchant leur centroïde, ce qui permet d'améliorer la résolution et d'éliminer le bruit résiduel.

#### 2.2.4.4 Calibration spectrale

Une fois l'inversion d'Abel appliquée, on obtient une image centrée sur les particules d'énergie nulle. En tout point défini, en coordonnées polaires ( $R, \theta$ ), le rayon est proportionnel à la vitesse des particules de masse  $m$ . Si on considère des particules simplement chargées, on a la relation

$$R = C \|\vec{v}\| = C \sqrt{\frac{2E_c}{m}} \quad (2.10)$$

où  $\vec{v}$  est le vecteur vitesse initiale et  $C$  est une constante dépendant de la longueur du tube de temps de vol et des potentiels des électrodes. Elle doit être déterminée expérimentalement en ajustant l'équation (2.10) sur des pics bien connus comme les harmoniques

d'ordre élevé générées et détectées dans le néon (afin d'avoir beaucoup d'harmoniques et ainsi un ajustement précis). Il s'avère que cette constante est simplement proportionnelle au potentiel de l'électrode du répulseur.

#### 2.2.4.5 Circularisation des images

Il est parfois nécessaire de circulariser les images avant l'inversion d'Abel. Les différentes méthodes sont présentées en annexe B. Il est précisé toutes les fois où les données montrées sont issues d'images circularisées.

### 2.3 Caractérisation de la résolution du VMI

Dans cette section, nous allons discuter de la résolution spectrale de ce nouveau VMI dans le cas de la détection de photoélectrons. Dans un premier temps, nous allons estimer théoriquement les performances attendues, puis caractériser la résolution du VMI expérimentalement. La résolution du VMI peut être caractérisée de la même manière que le MBES, en regardant si des pics proches spectralement sont résolus ou en considérant l'élargissement spectral de pics bien connus.

Le signal Auger du xénon est malheureusement assez faible dans le VMI pour y effectuer exactement la même caractérisation que le MBES, ce qui nous empêche d'obtenir une estimation de la résolution du VMI qui soit complètement indépendante de la source de photons. Un spectre Auger mesuré dans le VMI est cependant présenté en annexe A, ainsi que des mesures effectuées avec une source fine spectralement (lampe à décharge) permettant de mettre en évidence la capacité de séparation du VMI dans diverses conditions expérimentales.

Nous caractériserons donc la résolution en mesurant la largeur spectrale des harmoniques dans le VMI et en les comparant aux largeurs spectrales effectives de l'XUV caractérisé simultanément dans le MBES – dont la résolution a été caractérisée précédemment. Nous choisissons de générer et détecter les harmoniques dans le néon, car ce gaz présente une section efficace élevée relativement aux autres gaz rares jusqu'à l'énergie de photon  $\sim 65$  eV (cf Figure 1.10), nécessaire à la production de photoélectrons sur toute la gamme spectrale accessible dans ce VMI (0 à 45 eV).

#### 2.3.1 Estimation théorique de la résolution

De nombreux facteurs affectent la résolution d'un VMI. Il faut que les photoélectrons soient projetés sur la MCP, que le signal soit amplifié et transmis au phosphore, puis que ce dernier soit correctement imagé par la caméra. La résolution est ainsi limitée au cours de la projection sur le détecteur par

- la dimension de la zone d'interaction, qui doit être la plus réduite possible,
- le profil du champ électrostatique imposé par les électrodes,

puis par le détecteur lui-même de par

- la résolution spatiale de la galette de micro-canaux,
- la résolution spatiale de l'objectif de la caméra (et du détecteur CCD).

— les aberrations de l'objectif de la caméra.

Ces différents points sont développés et illustrés ci-dessous.

### Résolution de la lentille électrostatique

Lors de la conception et l'optimisation du profil des électrodes sous SIMION, la zone d'interaction était considérée comme un cylindre de dimensions  $1 \times 10$  mm (la largeur correspond à une estimation de la largeur du faisceau et la longueur à la taille du jet de gaz). Le profil spatial des électrodes a alors été optimisé pour minimiser l'étalement d'un ensemble d'électrons de même vitesse initiale et d'énergie nulle générés dans la zone d'interaction.

Pour estimer la résolution attendue du design final de la lentille électrostatique, on propage des électrons générés aléatoirement dans un cylindre dont les dimensions correspondent à une estimation de l'étendue de la zone d'interaction et on évalue leur étalement au niveau du détecteur sous SIMION.

Pour les simulations permettant d'estimer la résolution de la lentille, on choisit une zone d'interaction la plus proche des conditions expérimentales. On prend alors une longueur de 7,5 mm et un rayon de 0,1 mm, correspondant à une estimation du *waist* de l'impulsion XUV (estimée comme étant la moitié de celui de l'IR).

Les électrons sont ici générés avec une distribution de vitesses initiales circulaire et comprise dans le plan de détection afin de s'affranchir de l'étape d'inversion d'Abel pour les simulations – ce qui est déjà proposé par [Platzer \(2020\)](#), qui montre que cette méthode est équivalente à la génération de la sphère de Newton complète suivie d'une inversion d'Abel.

Après leur propagation simulée par SIMION, leur position au niveau du détecteur est enregistrée. Le plan du détecteur est discrétisé en  $2048 \times 2048$  "pixels" de dimensions  $36 \mu\text{m}$  et le nombre d'électrons par pixel est comptabilisé.

En représentant le comptage des électrons sur le détecteur sous forme d'un histogramme en 3D, on retrouve bien un cercle de photoélectrons projetés par la lentille électrostatique. La projection simulée d'électrons d'énergie 1 eV sur le détecteur dans les conditions les plus proches de conditions expérimentales est représentée Figure [2.12](#).

Le cercle obtenu n'est cependant pas infiniment fin et présente une certaine largeur qui varie selon la direction considérée. L'origine de cette épaisseur est l'extension spatiale de la zone dans laquelle les électrons sont émis. C'est pourquoi le cercle est le plus épais selon l'axe horizontal du détecteur et le plus fin selon l'axe vertical : cela correspond à une zone d'interaction plus longue que fine. [Platzer \(2020\)](#) montre que les épaisseurs  $\Delta R_{\min}$  et  $\Delta R_{\max}$  augmentent linéairement avec respectivement la longueur et le rayon du cylindre au sein duquel les électrons sont générés (en considérant toujours le rayon comme inférieur à la longueur du cylindre).

La dépendance de la résolution en pixel en fonction de la longueur de la zone d'interaction dans le cas où la tension aux bornes du répulseur est maximale est montrée Figure [2.13](#).

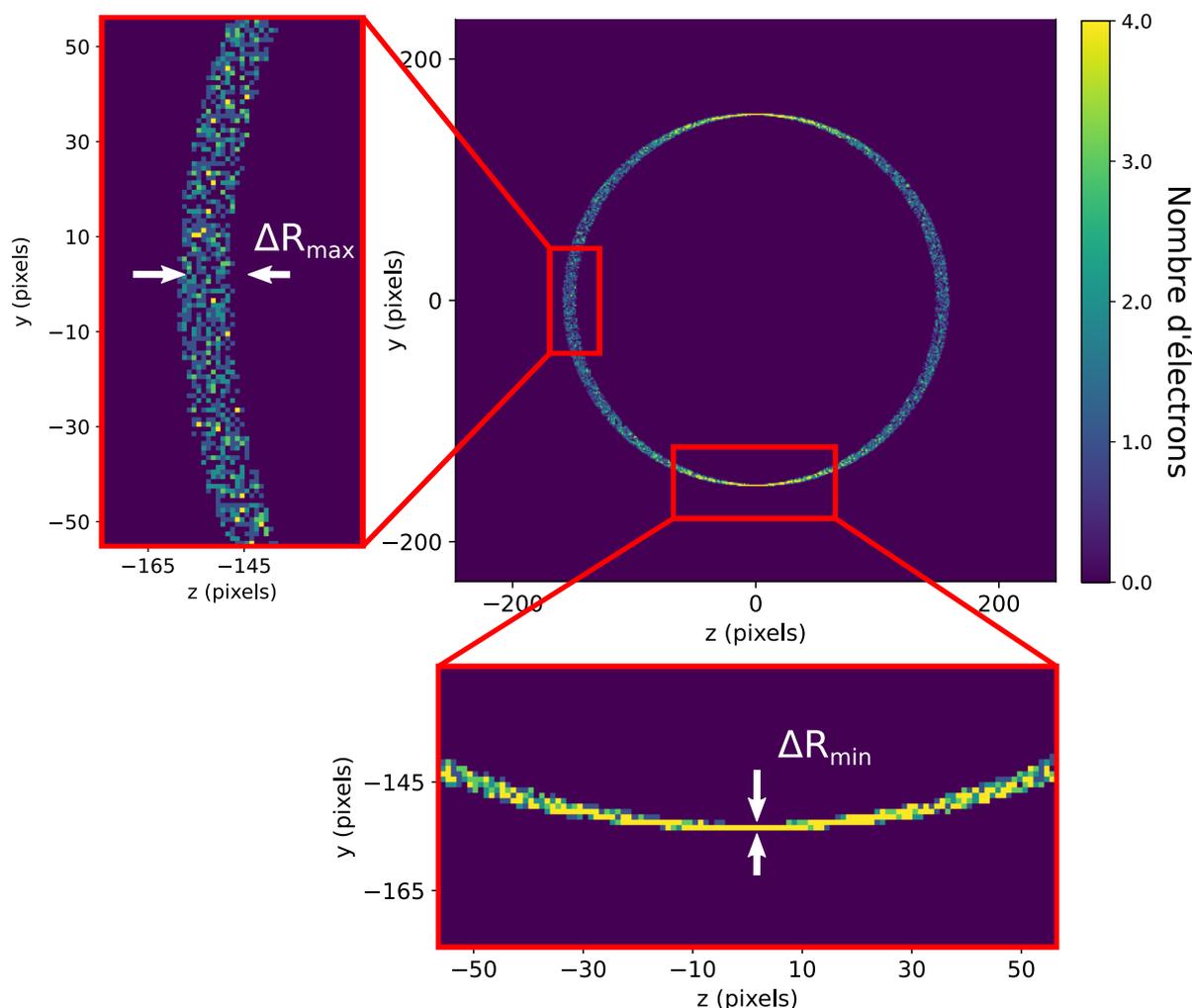


FIGURE 2.12 – Histogramme 3D décomptant les impacts de photoélectrons après leur trajectoire dans la lentille électrostatique simulée.  $10^4$  électrons d'énergie cinétique 1 eV ont été générés aléatoirement dans un cylindre de dimension  $0,1 \times 7,5$  mm. La longueur de vol est de 250 mm. Les tensions simulées sont de  $V_R = -5$  kV et  $V_E = -3,975$  kV. L'image complète est de  $74 \times 74$  mm. Des agrandissements permettent de visualiser l'épaisseur du cercle ainsi généré. On note respectivement  $\Delta R_{min}$  et  $\Delta R_{max}$  l'épaisseur du cercle en bas et à gauche de l'image.

$\Delta R_{max}$  est ainsi interprété comme l'intervalle en pixels où des électrons d'une énergie donnée (d'un rayon donné) peuvent être détectés. C'est cette grandeur qui est utilisée pour estimer la résolution spectrale du VMI. La relation entre rayon et énergie (2.10) permet ensuite de convertir la résolution  $\Delta R$  en  $\Delta E$ .

La lentille électrostatique présente du chromatisme qui nécessite d'adapter le rapport  $V_E/V_R$  pour optimiser la résolution sur un intervalle spectral donné. Si seules les électrodes limitaient la résolution, des simulations menées par Dominique Platzer (Figure 2.14) montrent qu'il serait possible d'atteindre des résolutions  $\Delta E/E$  inférieures à 2% sur toute la plage spectrale (ou inférieures à 1% à une énergie donnée en jouant sur le rapport extrac-

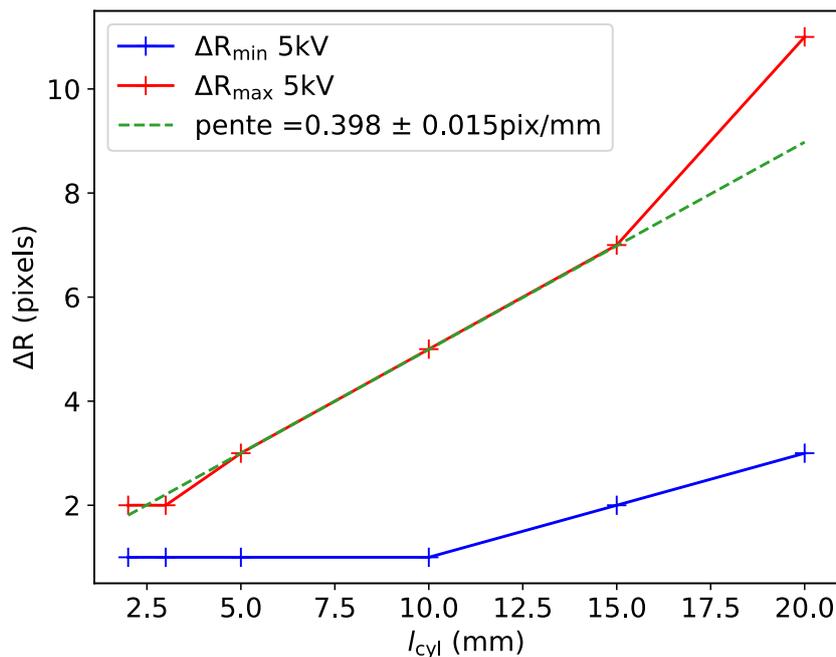


FIGURE 2.13 – Résolution spectrale théorique (en pixel) en fonction de la longueur du cylindre de photoémission et ajustement affine. Les électrons ont une énergie de 20 eV, les électrodes sont polarisées à  $V_R = -5,0$  kV et  $V_E = -3,975$  kV.

teur/répulseur au prix d'une résolution très dégradée aux basses énergies). Ces simulations ont été menées sur un design légèrement différent du design final, et n'ont pas de valeur quantitative : elles illustrent ici ce chromatisme.

### Perte de résolution due à la MCP

Les galettes à micro-canaux Photonis comme celle utilisée pour ce VMI présentent des canaux de 10  $\mu\text{m}$ , ce qui permet une résolution spatiale de 50 à 100  $\mu\text{m}$  au niveau de l'écran de phosphore d'après les données du constructeur. La résolution spatiale de l'écran de phosphore est de quelques microns, il n'est donc pas limitant pour la résolution. Les fibres optiques n'introduisent pas non plus de dégradation de la résolution. Ainsi, en imageant la MCP avec un grandissement de 1, la résolution spatiale correspondant à une énergie serait de 2 pixels (1 pixel de la caméra = 36  $\mu\text{m}$ ) : cette limite de résolution est constante à tout rayon de l'image. Elle peut ainsi être traduite en limite de résolution spatiale et comparée à la limite de résolution de la lentille électrostatique. C'est ce qui est montré en Figure 2.14 : dans certains cas, c'est la MCP qui est limitante pour la résolution. Cette comparaison a motivé le choix d'une galette à un seul étage d'amplification : une galette double présente une limite de résolution spatiale deux fois moins bonne que la galette simple.

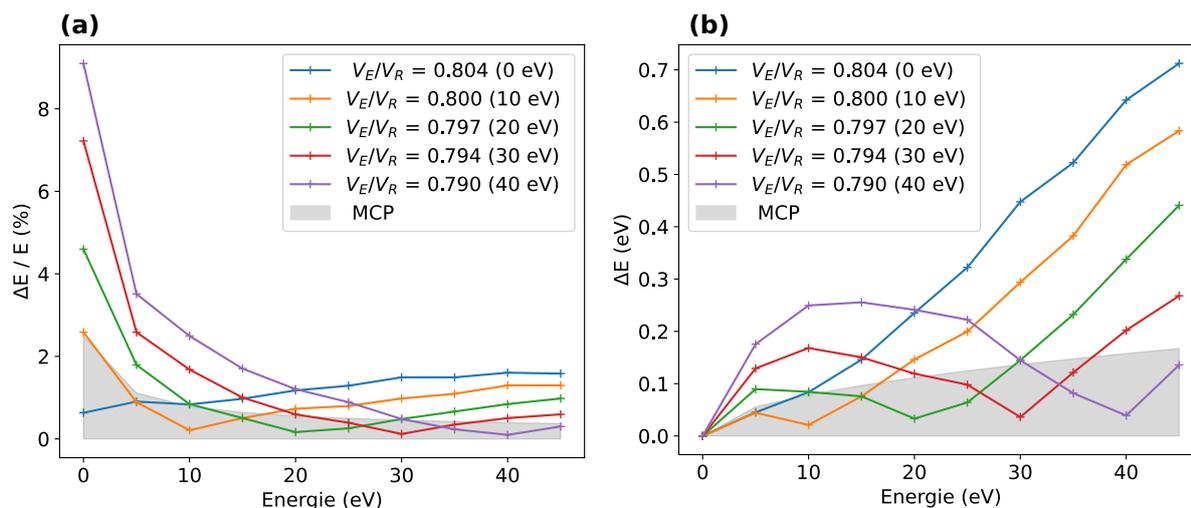


FIGURE 2.14 – Résolution spectrale théorique en fonction de l'énergie des électrons pour différents rapports de tensions (optimisés pour maximiser la résolution à différentes énergies). (a) Résolution relative  $\Delta E/E$ , (b) Résolution absolue  $\Delta E$ . La partie grise correspond à la limite de résolution des MCP.  $R_R = 5$  kV,  $L_{vol} = 250$  mm. Pour ces simulations, menées par Dominique Platzer pour un ancien design de VMI, la zone d'interaction était de dimension  $0,1 \times 3$  mm.

### Imagerie de l'écran de phosphore

L'imagerie de l'écran de phosphore par l'objectif Schneider-Kreuznach n'est pas parfaite et dégrade la résolution également. En particulier, il n'est pas possible d'effectuer la mise au point sur la totalité de l'écran de phosphore. Dans la Figure 2.15 (a), on montre une image prise lors de la campagne d'évaluation de la résolution du VMI pour ce réglage donné. L'image choisie est de faible niveau de signal afin de pouvoir identifier des îlots lumineux correspondant à l'impact de photoélectrons isolés sur le détecteur. Les distorsions des impacts sur les images sont typiques d'aberrations de champ dues à l'objectif (astigmatisme, coma). La dimension moyenne des taches images en fonction du rayon est tracée en (c); elle varie linéairement avec le rayon sur une large gamme. La résolution spectrale correspondante sera discutée en Figure 2.18.

### 2.3.2 Méthode de mesure de la résolution

On détermine à présent la résolution du VMI à partir de données expérimentales. On mesure l'énergie cinétique des photoélectrons émis par un spectre large d'harmoniques. Les valeurs mesurées dans le VMI peuvent être calibrées par celles mesurées dans le MBES. En effet, la largeur spectrale des harmoniques peut être caractérisée dans le MBES, dont la réponse est considérée comme connue grâce à l'étude des pics Auger du xénon (2.1.3.3). On peut ainsi en déduire l'élargissement dû au VMI et donc la largeur de sa fonction d'appareil.

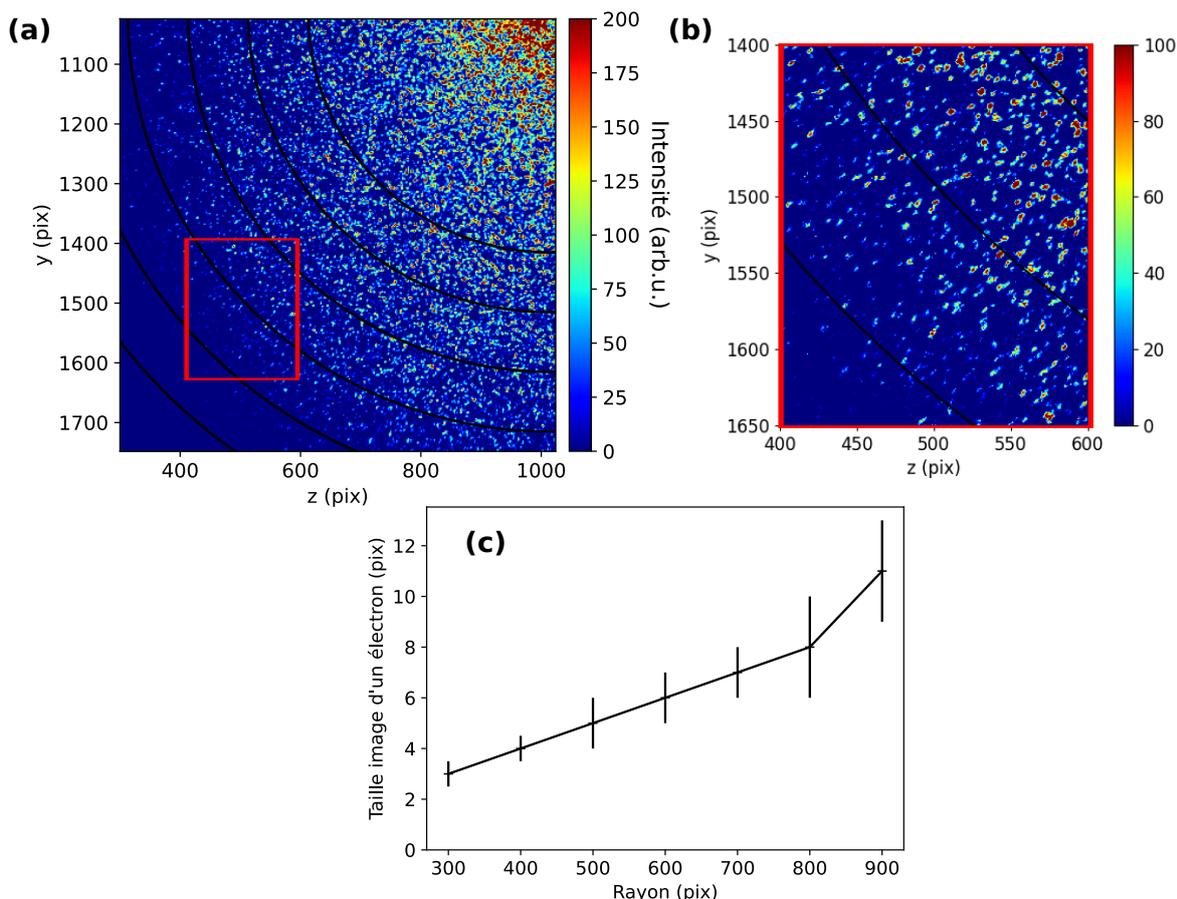


FIGURE 2.15 – (a) Quart de l'image de photoélectrons du krypton ionisé par des harmoniques d'ordre élevé générées dans le néon et filtrées par  $200\ \mu\text{m}$  de zirconium.  $V_R = -4,85\ \text{kV}$ ,  $V_E = -3,885\ \text{kV}$ . (b) Zoom sur une région où l'imagerie des électrons est dégradée. (c) Taille moyenne de l'image d'un impact d'électron en fonction du rayon considéré.

### 2.3.2.1 Caractérisation des harmoniques dans le MBES

Des harmoniques d'ordre élevé sont générées dans une cellule de  $20\ \text{mm}$  remplie de néon dans des conditions standard de pression et avec une intensité IR de  $\sim 7 \times 10^{14}\ \text{W/cm}^2$ . Ces harmoniques sont ensuite filtrées par  $200\ \text{nm}$  d'aluminium, puis détectées simultanément dans le MBES et dans le VMI dans du néon également.

Les harmoniques détectées dans le MBES sont montrées Figure 2.16 (a). Les largeurs (écarts-types)  $\Delta E_{HTOF}$  de chaque pic sont déterminés en effectuant un ajustement gaussien sur chacun de ces pics. L'erreur provient de l'erreur sur la résolution relative du MBES.

Comme déterminé dans le résultat (2.5), la résolution relative du MBES est de  $R_{MBES} = \Delta E / E_{TOF} = 1,7 \pm 0,6\ \%$  sur l'intervalle  $0\text{-}30\ \text{eV}$ . La résolution est supposée constante sur cet intervalle (Kruit et Read, 1983). On note l'erreur associée à cette valeur  $\sigma_R = 0,6\ \%$ . Cette erreur détermine l'erreur sur la largeur des harmoniques mesurées dans le MBES et vaut  $U(\Delta E_{HTOF}) = \sigma_R \times E$ .

La largeur effective des harmoniques est ainsi calculée pour chaque énergie centrale  $E$  avec

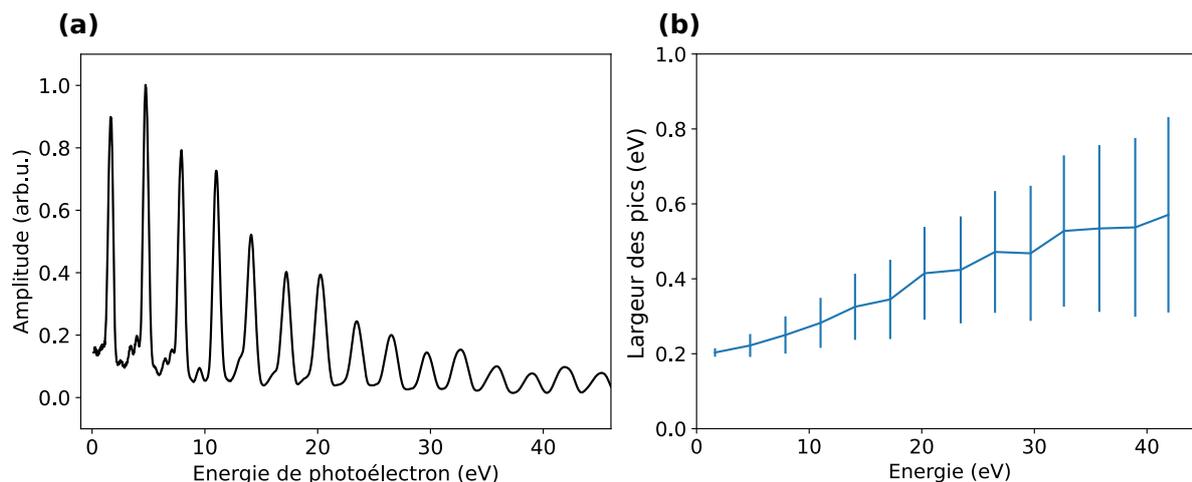


FIGURE 2.16 – (a) Spectre de photoélectrons mesuré dans le MBES dans le néon (en même temps que les données VMI montrées ci-après) (b) Largeur (écart-type) des pics gaussiens ajustés sur chaque pic de photoélectron et erreur relative due à la calibration du spectromètre.

$$\Delta\epsilon = \sqrt{\Delta E_{HTOF}^2 - [E \times R_{MBES}]^2}, \quad (2.11)$$

### 2.3.2.2 Extraction de la résolution du VMI

Les pics harmoniques détectés dans le VMI sont également ajustés par des gaussiennes pour estimer leur largeur – Figure 2.17(a). On remarque sur ce spectre qu’un signal parasite s’ajoute aux pics harmoniques et dégrade le contraste. Le signal entre deux harmoniques successives est non nul, contrairement aux données du MBES montrées Figure 2.16 (a).

En appliquant la même procédure que pour le MBES, on retrouve la mesure  $\Delta E/E_{VMI}$  de l’écart type des pics mesurés dans le VMI et les largeurs effectives des harmoniques qui en résultent. Ces pics sont montrés Figure 2.17 (b) et sont comparés avec les mesures du MBES et les largeurs effectives des harmoniques qui en résultent. On remarque que le VMI élargit d’avantage les pics de photoélectron que le MBES. La calibration des résultats VMI par la largeur effective des harmoniques donne directement accès à la résolution/largeur d’appareil du VMI.

## 2.3.3 Dépendance spectrale de la résolution

### 2.3.3.1 Performance pour un réglage optimisé autour de 20 eV

La résolution relative expérimentale du VMI est extraite de l’élargissement des pics harmoniques en appliquant l’équation (2.4). Elle peut être comparée aux limites de résolution permises par la lentille électrostatique, la MCP et la caméra : cette comparaison est montrée Figure 2.18.

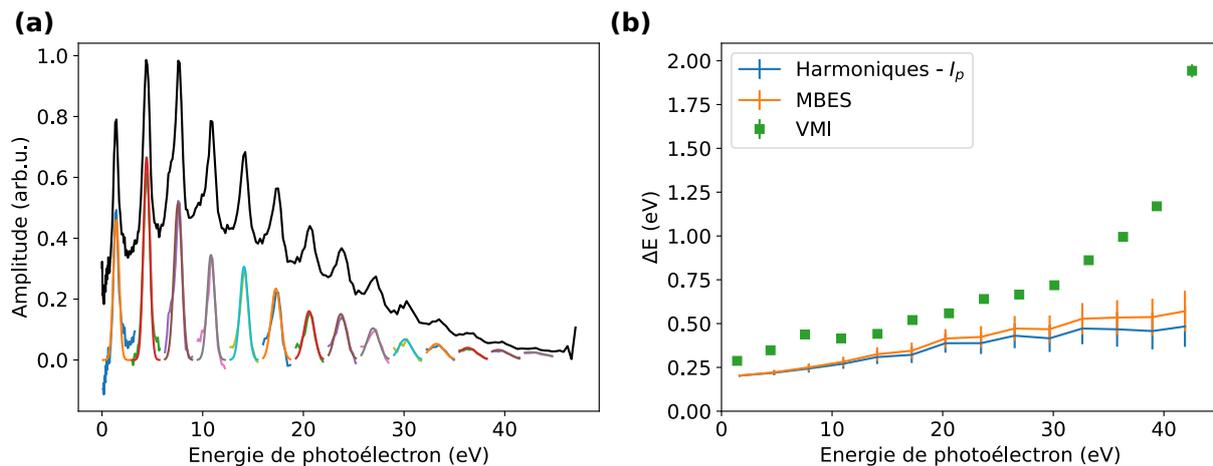


FIGURE 2.17 – (a) Spectre de photoélectrons du néon ( $h_0$ ) détectés dans le VMI et ajustement gaussien de chaque pic. L'image est alors circularisée (cf Annexe B). Les potentiels appliqués au électrodes sont de  $V_R = -4,85$  kV et  $V_E = -3,885$  kV, ce qui correspond à un ratio de 0,795 entre les tensions des électrodes. (b) Largeur des pics de photoélectrons détectés dans le VMI (vert) comparés à ceux détectés dans le MBES (orange) et à la largeur effective des harmoniques (bleu) déterminée à partir des données du MBES.

La résolution théorique de la lentille électrostatique a été évaluée avec des simulations sous SIMION avec les mêmes potentiels appliqués au électrodes que dans l'expérience.

Pour déterminer la longueur de la zone d'interaction dans la simulation, on compare la résolution expérimentale à 20 eV, qui est de 1,95%, et la résolution de la lentille électrostatique à 20 eV dans avec une zone d'interaction de 3 mm et avec le même rapport de tension  $V_E/V_R$ , qui est de 0,85%. Ainsi, il faut dégrader la résolution  $\Delta E/E$  avec un facteur 2,3, donc la résolution  $\Delta R/R$  est également dégradée de ce même facteur. La longueur de la zone d'interaction correspondante est ensuite déterminée grâce à la relation affine déterminée dans la Figure 2.13 : 7,5 mm.

Cette longueur indique que l'écorceur ne permet pas de définir un jet de gaz fin. Ce constat est cohérent avec le fait que le gaz est diffusé à des pressions non-négligeables dans la zone d'interaction. La résolution du VMI à basses énergies (jusqu'à 15 eV) est très proche de la résolution simulée de la lentille électrostatique : c'est bien cette dernière qui limite la résolution dans cet intervalle.

La limite de résolution de la caméra est évaluée à partir de la Figure 2.15 et est présentée sur la Figure 2.18. A partir de 15 eV, la résolution expérimentale est limitée à 2% jusqu'à 30 eV, puis se dégrade jusqu'à atteindre 4,4% à 42,5 eV, ce qui est tout à fait cohérent avec la limite de résolution de la l'objectif de la caméra.

L'origine des limitations de la résolution du VMI sont ainsi bien identifiées : il s'agit, à basses énergies, de la performance de la lentille électrostatique pour une zone d'interaction de 7,5 mm et à énergies plus élevées de l'imagerie de l'écran de phosphore sur le capteur de la caméra.

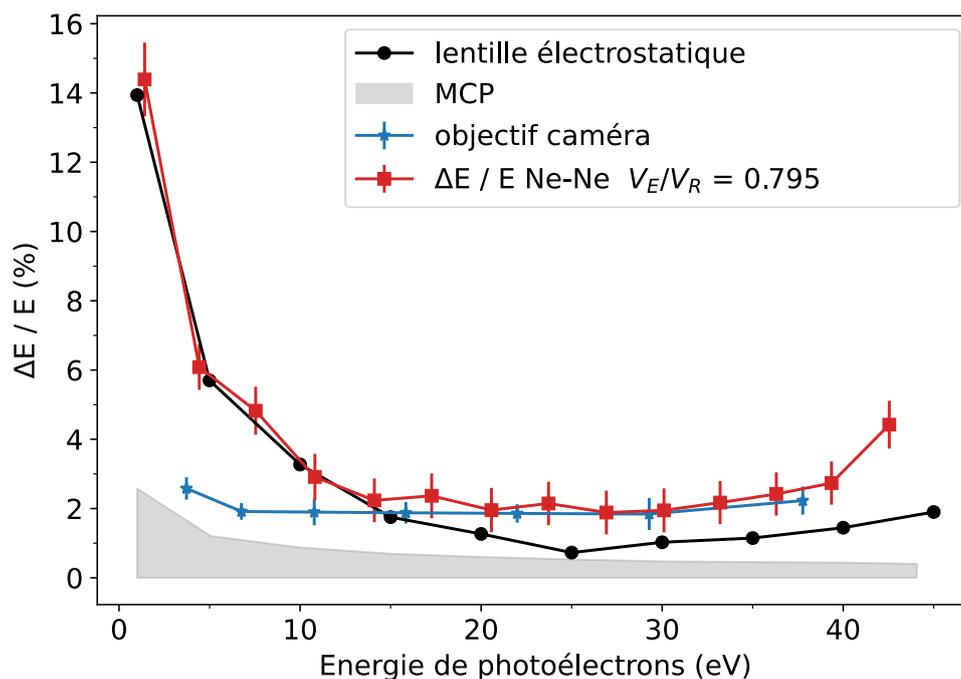


FIGURE 2.18 – Résolution relative expérimentale (rouge) comparée à la limite de résolution de la lentille électrostatique (cercles noirs) et de la caméra dans des conditions de détection identiques à la Figure 2.15 (bleu) et de la MCP (en gris).

Les tensions appliquées aux électrodes permettent d'obtenir une résolution optimale entre 20 et 30 eV, où elle est légèrement inférieure à 2%. La résolution est relativement homogène et inférieure à 3% sur une large gamme, de 10 à 40 eV.

### Comparaison avec les performances d'autres instruments

Il existe de nombreux designs de VMI en fonction de la gamme spectrale visée. Les designs les plus proches du VMI de SE1 sont ceux de Garcia et al. (2005), Garcia et al. (2013) et de Kling et al. (2014).

Le VMI de Garcia et al. (2005), est à double lentille électrostatique (9 électrodes). L'électrode de repulseur est ouverte pour permettre la détection en coïncidence de fragments dans un analyseur électrostatique. La détection de photoélectrons est présentée sur l'intervalle 0 à 14 eV. Ce design permet théoriquement d'accéder à des électrons d'énergie atteignant 200 eV en conservant une bonne résolution. Dans Garcia et al. (2013), une amélioration de ce design, toujours dans l'objectif de réaliser des mesures en coïncidence (ions/électrons), est présentée. Le côté VMI permet une détection mieux résolue sur une plus large gamme d'énergie de photoélectrons; le détecteur de cations a également significativement été amélioré en résolution (pour l'énergie cinétique et pour la spectroscopie de masse).

Dans Kling et al. (2014), le VMI est également à lentille épaisse (11 électrodes). Plusieurs modes de fonctionnement sont présentés, permettant d'adapter la lentille électrostatique sur plusieurs gammes spectrales (0-5 eV, 5-20 eV, 40-60 eV) et pouvant théorique-

ment accéder à des électrons de plusieurs centaines d'eV. La comparaison entre ce dernier instrument optimisé à deux gammes proches de l'intervalle 0-45 eV est présentée Figure 2.19. Dans le cas de Kling et al, la résolution du VMI est évaluée avec une démarche très proche de la nôtre, en ajustant des pics ATI avec des fonctions gaussiennes et en utilisant l'écart type pour mesurer  $\Delta E/E$ .

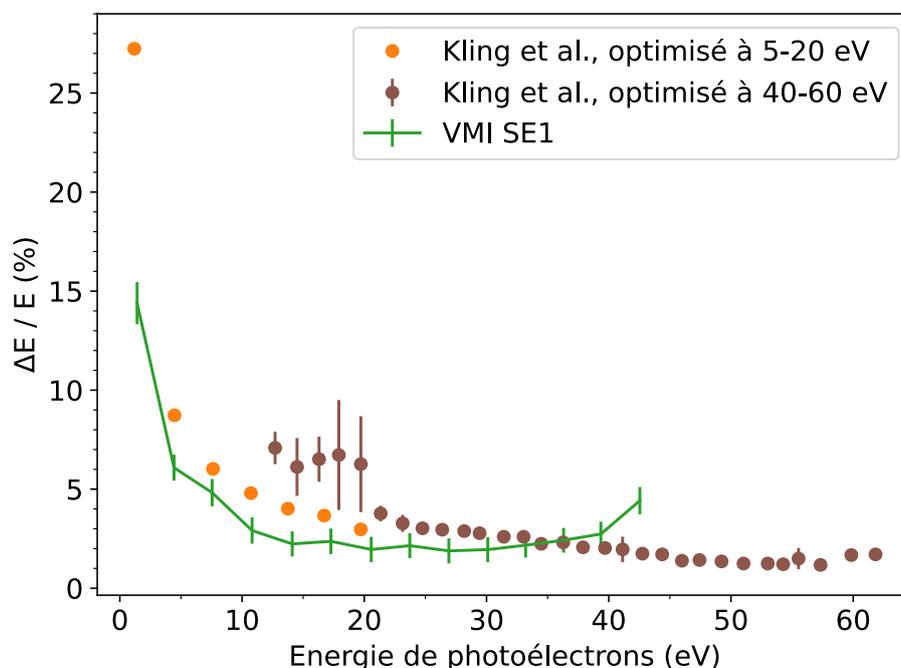


FIGURE 2.19 – Comparaison de la résolution relative du VMI de SE1 pour une lentille électrostatique optimisée entre 20 et 30 eV avec celles d'un autre VMI comparable (Kling et al., 2014).

Les performances de notre VMI en terme de résolution relative, optimisée ici autour de 20 eV semblent ici meilleures que celles du VMI de Kling et al. optimisé sur l'intervalle 5-20 eV ( $\Delta E/E$  1,6 fois plus petit) et comparables à celles du VMI de Kling et al. optimisé sur l'intervalle 40-60 eV (la performance varie entre 20 et 44 eV car les deux instruments n'étaient alors pas optimisés sur la même gamme).

### 2.3.3.2 Performance pour un réglage optimisé autour d'1 eV

L'étude réalisée dans l'hélium résonant présentée au chapitre 5 était menée dans des conditions de détection différentes de l'étude précédente : le but était alors de détecter de façon optimale les électrons d'énergie inférieure à 1 eV. Les harmoniques sont alors générées dans une cellule de 20 mm d'argon, dans des conditions de pression standard et avec une intensité IR de  $1,4 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> – cf 5, section 5.3.1, scan (1). Elles sont détectées dans l'argon dans le MBES et dans l'hélium dans le VMI. Dans ce dernier, les tensions étaient de -1,05 kV pour l'extracteur et de -801 V pour le répulseur, valeurs optimisées pour la résolution dans la *sideband* 16 (de 0 à 0,85 eV d'énergie de photoélectrons) et avec une mise

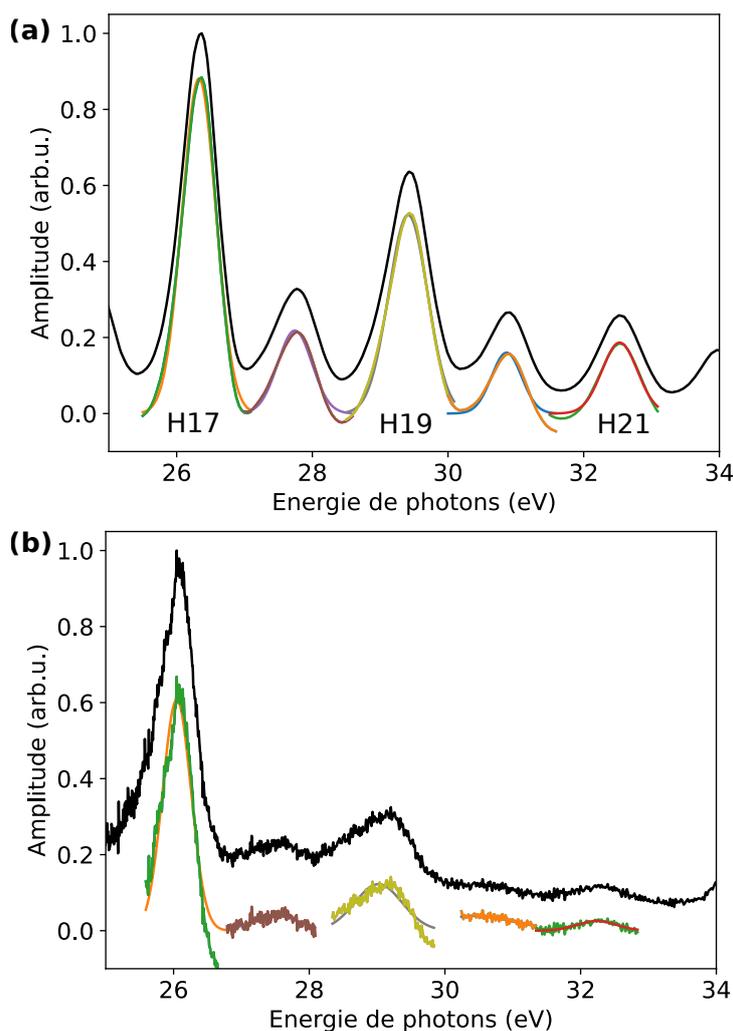


FIGURE 2.20 – Spectre de photoélectron généré par un train d'impulsions attosecondes et une impulsion IR. Le recouvrement temporel entre les deux est choisi afin d'observer la formation de sidebands dans le spectre. Le signal est détecté (a) dans l'argon et le MBES et (b) dans l'hélium et le VMI ( $h_0$ ). Des ajustements gaussiens permettant de déterminer les largeurs des pics de photoélectrons. L'image a été circularisée avant l'inversion d'Abel (voir annexe B).

au point de la caméra sur le centre du détecteur. Comme nous le verrons plus loin, cette étude visait à caractériser la transition résonante (H15+IR) à travers les états intermédiaires  $1s3p - 1s4p$ .

Cette étude nous permet également d'évaluer la résolution du VMI pour un réglage optimisé à basse énergie. Cette évaluation est moins précise et moins poussée que celle effectuée dans la section précédente, la calibration n'ayant pas été son premier objectif. La résolution du VMI est évaluée en comparant simultanément les mesures dans le VMI et dans le MBES comme présenté dans la section 2.3.2.2. On compare ici le signal de photoélectron émis par les harmoniques 19 et 21 en présence d'une impulsion IR d'habillage de manière à générer les *sidebands* 18 et 20, d'une part dans le MBES dans l'argon et d'autre part dans le VMI dans l'hélium.

## 2.3. Caractérisation de la résolution du VMI

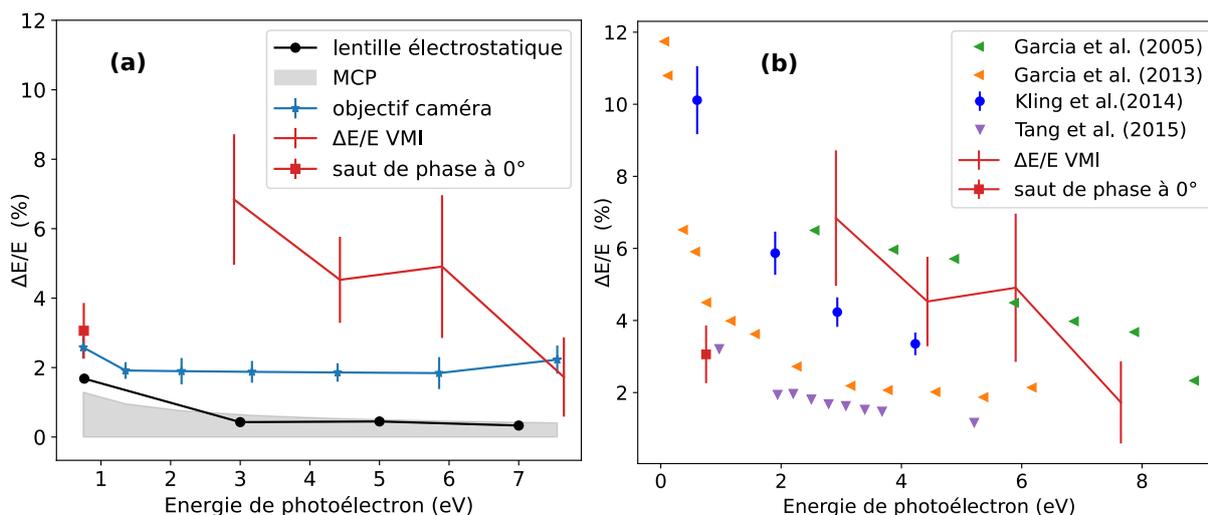


FIGURE 2.21 – Résolution relative du VMI optimisé à basses énergies (a) comparée à la limite de résolution de la lentille électrostatique, de la MCP et de l'objectif de la caméra et (b) comparée à celles extraites de *Kling et al. (2014)* et adaptées des designs successifs (*DELICIOUS I et III*) de *Garcia et al. (2005)*, *Garcia et al. (2013)* et *Tang et al. (2015)* pour des réglages similaires de lentille électrostatique.

On fait alors l'hypothèse que les *sidebands* détectées dans l'argon et l'hélium ont la même largeur. Les pics correspondant à la *sideband* 16 et à l'harmonique 17 ne sont pas utilisables pour la calibration car trop déformés par la transition résonante. La calibration commence donc à la *sideband* 18, soit  $\sim 3$  eV. Le signal détecté simultanément dans les deux spectromètres est montré Figure 2.20. Le niveau de signal et le contraste dans le VMI sont beaucoup plus faibles que dans le MBES (l'hélium a notamment une section efficace plus faible que l'argon sur la gamme spectrale 26-34 eV, cf Figure 1.10).

La résolution relative du VMI dans ces conditions est ensuite présentée Figure 2.21 (a) pour comparaison avec les résolutions théoriques de la lentille électrostatique, de la MCP et de l'objectif de la caméra. La résolution attendue de l'objectif de la caméra montrée dans cette figure n'est qu'indicative. Il s'agit de la même que celle de l'étude à haute énergie montrée dans la section 2.3.3.1. En réalité, le réglage de la caméra (mise au point et pupille) était différent pour les mesures dans l'hélium : la pupille était d'avantage fermée et la mise au point était optimisée au centre de l'écran de phosphore. Nous n'avons cependant pas effectué de mesure avec un signal suffisamment faible dans ces conditions pour pouvoir identifier des impacts d'électrons clairement séparés.

Comme on le voit sur la Figure 2.21 (a), la résolution observée expérimentalement dans le cas de l'hélium est moins bonne que celle attendue d'après les performances théoriques de la lentille électrostatique. L'objectif de la caméra est ici limitant pour la résolution. Les valeurs présentées ici pour la résolution issue de l'objectif sont probablement sous-estimées à grand rayon (i.e. des énergies supérieures à  $\sim 2$ -3 eV) et surestimée à faible rayon (autour de 1 eV), ce qui explique l'écart important entre les valeurs de résolution attendues et les valeurs mesurées. Il sera nécessaire de mener une étude plus fine des aberrations dues à l'objectif de la caméra lors des différents réglages.

## Evaluation de la résolution au niveau de la *sideband* 16

La résolution à basse énergie peut être évaluée dans la *sideband* résonante (0 - 0,85 eV) grâce aux mesures Rainbow RABBIT. Comme nous le verrons chapitre 5, section 5.3.6, un saut de phase spectral brusque a lieu autour des énergies  $\sim 800$  meV. Il a pour origine physique l'annulation du dipôle de transition à deux photons entre les résonances  $1s4p$  et  $1s5p$ . Par exemple, dans la Figure 5.17B, à  $0^\circ$ , un saut de phase spectral très pentu ( $+100$  rad/eV) est mesuré à l'énergie 760 meV. La largeur spectrale de ce saut est estimée à  $25 \pm 5$  meV. On considère qu'on est ainsi capable de résoudre deux états (de phase à  $2\omega$   $-0,37$  et  $+1,7$  rad) séparés de 25 meV à l'énergie 760 meV, ce qui permet d'évaluer la résolution à  $\Delta E/E = 3,3\%$  au niveau de ce saut. Cette valeur est proche de la résolution théorique permise par la caméra et la lentille, ce qui montre qu'une résolution bien meilleure que celle mesurée à plus haute énergie (3-8 eV) est possible.

## Comparaison avec d'autres lentilles électrostatiques

Cette résolution est ensuite comparée dans la Figure 2.21 (b) à celles de VMI comparables dans la littérature, les designs de Garcia et al. (2005 2013), Tang et al. (2015) et Kling et al. (2014). Pour effectuer cette comparaison, les données issue des articles Garcia et al. (2005), Garcia et al. (2013) et Tang et al. (2015), dans lesquelles les largeurs à mi-hauteur de pics de photoémission dans le xénon ont été mesurées sont divisées par  $2\sqrt{2\ln 2}$  afin d'être comparables à des écart-types de gaussiennes.

La résolution obtenue entre 2,9 et 7,6 eV dans le VMI de SE1 est du même ordre que celle des designs de Garcia et al. (2005) et Kling et al. (2014), mais moins bonne que celle des deux autres. La résolution à 0,76 eV est comparable à celle de Garcia et al. (2013) et Kling et al. (2014) grâce à un rapport de tension  $V_E/V_R$  optimisé à basses énergies. Notre but dans le cadre de ces mesures dans l'hélium était d'imager avec la meilleure résolution possible la *sideband* 16 (de rayon 0 à  $\sim 300$  pixels), présentant des structures spectrales très fines, au détriment de la résolution au-delà d'un rayon de  $\sim 400$  pixels au-delà du centre de l'image. Un réglage permettant une mise au point sur une plus large portion de l'écran de phosphore est possible et améliorerait beaucoup la résolution mesurée aux énergies supérieures à 1 eV.

## 2.4 Conclusion

Les deux spectromètres à photoélectrons de la ligne laser SE1 ont été décrits dans ce chapitre. Leur principe et les modes de fonctionnement ont été détaillés.

La résolution spectrale du MBES a été caractérisée indépendamment de la source de photons en mesurant l'élargissement d'un pic Auger du xénon pour différentes énergies cinétiques finales des photoélectrons.

Le design du VMI de SE1 a été rappelé : ses principales caractéristiques sont la forme et le diamètre important de ses trois électrodes, qui permettent une bonne résolution sur la gamme 0-44 eV et son blindage magnétique, assuré par les électrodes de  $\mu$ -métal elles-mêmes.

Les performances du VMI et en particulier sa résolution spectrale ont été étudiées dans deux régimes. Dans un premier temps, sa résolution dans un régime optimisé autour de 20 eV et couvrant toute la gamme spectrale a été évaluée en mesurant l'élargissement de pics harmoniques dus à la convolution avec la réponse du VMI. Le MBES sert alors de référence, puisqu'il permet d'évaluer la largeur des harmoniques de façon fiable. La résolution du VMI a ensuite été évaluée par la même méthode dans un régime optimisé à basse énergie, dans les conditions de l'étude menée au chapitre 5.

Dans les deux cas, les résultats expérimentaux sont cohérents avec les attentes des performances de la lentille électrostatique (évaluées avec des simulations) et de l'imagerie sur la caméra. La première semble être le facteur limitant seulement pour les faibles énergies d'électrons dans un régime optimisé à haute énergie ( $>20\text{eV}$ ). La seconde par contre semble être déterminante sur une large gamme quel que soit le régime d'optimisation. Un soin particulier doit donc être mis sur le choix et le réglage de l'objectif utilisé.

Enfin, la comparaison avec trois designs de VMI également destinés soit à des sources harmoniques soit à la détection d'électrons de faible énergie a été présentée. Les résolutions obtenues dans les différents régimes semblent être comparables. Le design du VMI et sa calibration seront détaillés dans l'article en préparation [Platzer et al. \(2022\)](#).



# Etude de la dissociation de l'iodométhane à l'échelle femtoseconde

Si les dynamiques électroniques initiales ont lieu à l'échelle de temps attoseconde, les dynamiques nucléaires lors de réactions chimiques ont pour temps typique la femtoseconde. La complexité spatiale et le nombre de niveaux d'énergie en jeu dans les molécules rendent la modélisation et l'interprétation des résultats expérimentaux souvent difficiles. C'est pourquoi de nombreux travaux ont ciblé des molécules relativement petites et proches de systèmes modèles.

La famille des halogénométhanés, de formule  $\text{CH}_3\text{X}$  où X est un halogène (F, Cl, Br ou I) est étudiée depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle. Le faible nombre d'atomes, leur symétrie tétraédrique, la liaison C-X plus ou moins polarisée les rend simples à modéliser et permet d'étudier notamment le processus de dissociation moléculaire.

Des premiers travaux théoriques prédisant l'existence de la première bande d'absorption notée  $\tilde{A}$  ont ainsi eu lieu dès 1940 (Mulliken, 1940). Expérimentalement, la molécule d'iodométhane est la plus facile à dissocier car la liaison C-I est faible, ce qui en a fait un objet d'études par spectrométrie d'absorption dès les années 1920. L'objectif de ces premières études était de faire le lien entre spectres d'absorption et les grandeurs thermodynamiques associées (Franck et Dymond, 1926 ; Iredale et al., 1931).

Son spectre d'absorption est ainsi l'un des mieux connus, et a été mesuré dans une grande diversité de conditions expérimentales au cours des décennies suivantes (sources de photons, état gazeux (Porret et Goodeve, 1937) ou liquide (Ferguson et Iredale, 1953)...). Porret et Goodeve (1937) ont ainsi montré que la majorité des atomes d'iode produits par la dissociation proviennent du canal  $^2P_{1/2}$  du premier état excité  $\tilde{A}$ .

Le développement des sources de photons laser à partir des années 1960 a permis de changer la perspective sur l'étude des molécules. Il ne s'agit plus de simplement mesurer leur spectre d'absorption, mais d'étudier le processus de dissociation en tant que tel. Plusieurs techniques permettant d'étudier ce processus ont été développées en même temps

que les sources laser, qui deviennent de plus en plus intenses et polyvalentes. [Kasper et Pimentel \(1964\)](#) proposent ainsi le premier laser dont l'étape de pompage optique consiste à dissocier une molécule : la transition entre les deux états dissociatifs  $\tilde{A}^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ , séparés par décalage spin-orbite, permet l'émission de photons de 1,3  $\mu\text{m}$ , ce qui confirme les résultats de l'étude de [Porret et Goodeve \(1937\)](#).

La possibilité de détecter des fragments ioniques ([Riley et Wilson, 1972](#)) éventuellement avec résolution angulaire ([Dzvonik et al., 1974](#)) en plus des spectres d'absorption a permis d'accéder à de nombreuses informations supplémentaires sur le processus de photo-dissociation. ([Gedanken et Rowe, 1975](#)) ont mis en évidence les différents canaux de relaxation au sein de la bande  $\tilde{A}$  grâce à des études en dichroïsme circulaire.

Le perfectionnement des lasers à colorant au cours des années 1980 a permis de choisir la longueur d'onde pour sonder les molécules. Ces sources sont suffisamment intenses pour permettre des transitions multiphotoniques, ce qui permet le développement de la spectroscopie d'ionisation multiphotonique (notée MPI pour MultiPhoton Ionization). Les règles de sélection étant différentes dans le cas de l'absorption de plusieurs photons, cette technique permet d'accéder à des transitions auparavant interdites et de mettre en évidence des transitions de très faible probabilité.

C'est à la fin des années 1980 que les premiers lasers d'impulsions sub-picoseconde apparaissent, ce qui a notamment permis les travaux précurseurs de [Zewail \(1988\)](#). Dans ces travaux, des fragments ioniques de molécules triatomiques sont mesurés après excitation par des impulsions laser femtoseconde, ce qui permet d'effectuer la spectroscopie d'états transitoires lors de la réaction.

Dans cette optique un grand nombre d'études sur l'iodométhane ont été menées, dont celles de [Dantus et al. \(1991\)](#) ; [Janssen et al. \(1993\)](#) qui ont permis d'établir que le temps typique de dissociation est de l'ordre de la centaine de femtosecondes.

Un schéma particulier consiste à choisir une énergie de photon telle que la transition multiphotonique ait pour état intermédiaire un état résonant : c'est la spectroscopie REMPI (*Resonantly Enhanced MultiPhoton Ionization*). Des études dans l'iodométhane ont ainsi été menées par [Parker et al. \(1980\)](#), [Gedanken et al. \(1982\)](#), [Walter et al. \(1988\)](#), éventuellement avec une résolution spatiale ([Chandler et Houston, 1987](#)).

Plus récemment, des études dans des configurations variées ont été effectuées dans la bande  $\tilde{A}$  et  $\tilde{B}$  de l'iodométhane. La molécule a notamment été sondée par REMPI lors de mesures de type pompe-sonde. Beaucoup ont porté sur la détection des fragments ioniques – ([de Nalda et al., 2007 2008](#)) pour la bande A, ([Gitzinger et al., 2010](#) ; [Corrales et al., 2014b](#)) pour la bande B. D'autres études ont sondé les photoélectrons, on peut notamment citer [Hu et al. \(2007\)](#) pour la bande A et [Thiré et al. \(2010\)](#) pour la bande B. [Thiré et al. \(2011\)](#) étudient la bande B dans un VMI en sondant à la fois les fragments et les photoélectrons. Dans ces études REMPI, une transition résonante excite un des fragments formé asymptotiquement (aux temps longs). En conséquence c'est principalement le temps d'apparition de celui-ci qui est mesuré.

---

L'ionisation multiphoton (*MultiPhoton Ionization*, abrégé en MPI) non résonante permet de sonder les premiers instants de la dissociation, c'est-à-dire la dynamique transitoire. En particulier (Imre et al., 1984) est l'une des premières études où le lien entre les spectres obtenus et les dynamiques sous-jacentes est mis en évidence. Des études de ce type ont également été effectuées, imageant les fragments ioniques issus de la bande  $\tilde{A}$  dans un VMI (Durá et al., 2009) dans une configuration très proche de la nôtre. Dans ces travaux, la dissociation, initiée par une impulsion UV à 267 nm et de durée 80 fs est sondée par un IR à 802 nm. Durá et al. (2009) montrent que l'évolution des fragments ioniques en fonction du délai pompe-sonde ne peut être expliquée par la dynamique sur les surfaces ioniques, et qu'elle reflète donc la dynamique de dissociation neutre de la molécule excitée. Après avoir considéré la possibilité d'une contribution d'états de Rydberg éventuellement peuplés par l'absorption de deux photons UV, Durá et al. (2009) concluent que l'ionisation à partir de l'état  $\tilde{A}$  pourrait expliquer l'ensemble des structures observées et leur dépendance temporelle. En particulier, l'absorption d'un second photon UV alors que la dissociation est déjà amorcée permet de sonder le début du processus de dissociation.

Wang et al. (2009) ont étudié la dissociation à partir de la bande  $\tilde{B}$  en détectant des photoélectrons dans un MBES excités à l'aide d'impulsions pompe à 400 nm (2 photons sont nécessaires pour atteindre l'état B) et sonde à 800 nm (par MPI non résonante), toutes deux de 45 fs. Un VMI leur permet de résoudre la distribution angulaire des photofragments et photoélectrons respectivement, donnant accès aux paramètres d'anisotropie de l'émission ainsi qu'à la symétrie des états étudiés. Une décroissance exponentielle du signal d'ions de temps caractéristique de l'ordre de la picoseconde est observée. Les spectres de photoélectrons montrent de multiples pics, qui sont attribués -hypothétiquement- à différents mécanismes de pré-dissociation impliquant un nombre variable de photons pompe/sonde absorbés.

Ces deux dernières études sont parmi les plus proches de celle présentée ici. Elles montrent comment les spectrométries d'ions et d'électrons sont deux façons complémentaires de sonder la dissociation : les photoélectrons constituent une sonde instantanée et directe de l'état électronique de la molécule excitée, tandis que les ions fragments contiennent une contribution supplémentaire due à leur relaxation le long du potentiel moléculaire qui doit être prise en compte dans l'interprétation des données.

D'autres expériences sont également menées pour sonder les intersections coniques présentes dans l'iodométhane. Les intersections coniques sont des points de croisement de deux surfaces d'énergie potentielle de même symétrie spatiale et de spin. Elles permettent des transitions non radiatives d'états électroniques et notamment des désexcitations ultra-rapides de certains états. Il est important de comprendre ces mécanismes pour comprendre les transitions entre différents états de la molécules, or ces transitions sont non-radiatives. Des expérimentations consistent à déclencher l'explosion coulombienne de la molécule pour sonder ces intersections, par laser (Wang et al., 2008 ; Corrales et al., 2019) ou par laser à électrons libres (Amini et al., 2018 ; Cheng et al., 2020).

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude pompe-sonde lors de laquelle la dissociation de la molécule est initiée par la fréquence triple du laser, puis sondée par ATI multiphotonique grâce à la fréquence fondamentale. Cette étude permet de caractériser la dynamique de la dissociation moléculaire et est appuyée par une modélisation théorique permettant de comprendre l'origine de la lente décroissance du signal avec le délai pompe-sonde.

Le projet initial, en collaboration avec le groupe de Marc Simon du LCPMR et Denis Cubaynes de l'ISMO, était de mesurer les spectres Auger induits par photoionisation en couche de valence interne ( $>60$  eV) par des harmoniques d'ordre élevé dans des molécules à différents stades de la dissociation. [Erk et al. \(2014\)](#) ; [Rudenko et al. \(2017\)](#) ; [Brauß et al. \(2018\)](#) ont en effet montré qu'un transfert de charge a lieu entre les fragments  $\text{CH}_3$  et l'ion  $\text{I}^{2+}$  lors de la dissociation. Or la spectroscopie Auger est très sensible à l'environnement chimique et serait susceptible d'encoder beaucoup d'informations sur les processus chimiques à l'échelle femtoseconde ([Cryan et al., 2010](#)). Les résultats expérimentaux obtenus, présentés dans la thèse de Dominique Platzer, n'ont pas permis de mettre en évidence une dépendance claire du signal Auger obtenu en fonction du délai de l'impulsion de dissociation à  $3\omega$ . C'est pourquoi une étude par ATI a ensuite été menée pour étudier la dissociation.

Nos travaux sont les premiers, à notre connaissance, à proposer l'étude de la dynamique femtoseconde de la dissociation par détection de photoélectrons induite par un rayonnement à 267 nm et sondée par MPI non résonante à 800 nm. La mise en œuvre expérimentale et l'analyse de données ont été menées conjointement par Dominique Platzer, Mariusz Lejman et moi-même, c'est pourquoi les figures et les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre sont communs avec le manuscrit [Platzer \(2020\)](#). Ces travaux ont ensuite été complétés par des études théoriques menées par Basile [Wurmser \(2021\)](#), Jérémie Caillat et Richard Taïeb du LCPMR.

Dans ce chapitre, nous discuterons d'abord des mécanismes possiblement à l'œuvre lors de la dissociation étudiée. Le schéma expérimental est ensuite décrit. Une première étude dans un mélange de xénon et d'iodométhane est effectuée : elle permet de montrer une asymétrie du profil pompe-sonde des pics attribués à la molécule, en prenant pour référence la corrélation croisée dans le xénon. Une seconde étude permet de sonder de façon plus détaillée la dépendance temporelle du profil pompe-sonde de l'iodométhane. Ces résultats sont ensuite discutés à la lumière de simulations.

### 3.1 Mécanismes dissociatifs envisagés pour nos études pompe UV-sonde IR

L'objectif de cette étude est de caractériser la dissociation de la molécule par ATI, en détectant les photoélectrons dans un MBES. Les niveaux d'énergie de la molécule  $\text{CH}_3\text{I}$  et de l'ion  $\text{CH}_3\text{I}^+$  en fonction de la distance internucléaire C-I sont représentés Figure 3.1. Les transitions dues aux photons sont également représentées par des flèches.

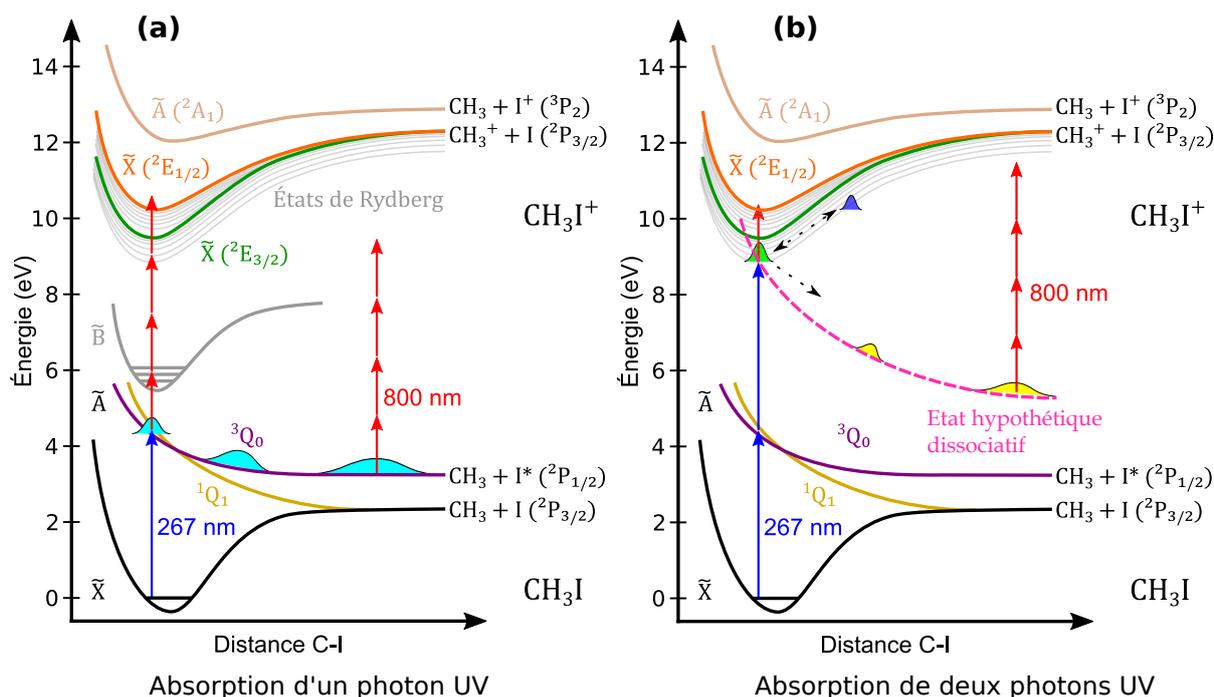


FIGURE 3.1 – Schéma qualitatif des niveaux et des transitions étudiées en fonction de la distance internucléaire C-I selon deux scénarios. (a) absorption d'un photon UV puis ionisation multiphoton IR (b) absorption de deux photons UV puis ionisation multiphoton IR.

Deux impulsions sont utilisées (i) pour déclencher le processus de dissociation (impulsion à 267 nm i.e. 4,65 eV notée UV) et (ii) pour le sonder (impulsion à 800 nm i.e. 1,55 eV notée IR). Les intensités pour cette étude sont choisies de telle sorte qu'aucune des impulsions ne puisse générer de photoélectrons isolément. Ce choix d'avoir un signal *background free* permet de ne sonder que les molécules dans un état suffisamment excité et donc ainsi de ne sonder que le début de la dissociation : dès que la distance C-I dépasse une certaine valeur, l'infrarouge ne permet plus l'ionisation et aucun signal n'est détecté. Le potentiel d'ionisation de l'iodométhane est de 9,54 eV (NIST, CH<sub>3</sub>I), ceux des fragments CH<sub>3</sub> et I\* ( $^2P_{1/2}$ ) et I de respectivement 9,84 eV (NIST, CH<sub>3</sub>), 9,51 eV et 10,45 eV (van den Brom et al., 2003 ; Thiré et al., 2010). Une absence de signal en présence de chaque impulsion seule signifie que l'on peut s'attendre à l'absorption au maximum d'un à deux photons pour l'impulsion UV et de trois à six photons IR.

Plusieurs scénarios de pré-dissociation sont alors possibles.

### Absorption d'un seul photon UV

Ce processus est représenté Figure 3.1 (a). Dans un premier temps, un photon UV déclenche un processus dissociatif en excitant la molécule initialement dans l'état non-excité  $\tilde{X}$  pour le promouvoir dans la bande d'absorption A, la moins énergétique, noté  $\tilde{A}$ . D'après Mulliken (1940), trois états de cette bande sont alors peuplés, notés  $^3Q_0$ ,  $^1Q_1$  et  $^3Q_1$  selon la notation de ce même auteur. L'état  $^3Q_0$  est majoritairement peuplé (Gedanken et

Rowe, 1975) et l'état  $^3Q_1$  est considéré comme négligeable. Les états  $^3Q_0$  et  $^1Q_1$  sont deux états dissociatifs dans lequel l'atome d'iode est dans deux états finaux de spin-orbite différents, respectivement  $^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$ . Une transition non adiabatique  $^3Q_0 \rightarrow ^1Q_1$  est également possible, mais minoritaire dans le cas d'une excitation à 267 nm (Eppink et Parker, 1998). Ainsi, la transition due au photon UV va principalement mener vers l'état dissociatif  $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ , ce qui est représenté Figure 3.1(a) par les paquets d'onde couleur cyan évoluant sur la courbe d'énergie  $^3Q_0$ . En fonction du délai relatif entre les impulsions UV et IR (noté  $\tau_{\text{IR-UV}}$ ), les photons IR peuvent sonder les niveaux d'énergies à différentes distances C-I par ATI. Lorsque les deux impulsions sont synchronisées, il suffit de quatre photons IR pour ioniser l'état  $^3Q_0$  vers l'état  $\text{CH}_3^+ + \text{I}(^2P_{3/2})$ , entraînant la formation d'un photoélectron. Le couplage spin-orbite de l'état fondamental de l'ion  $\text{CH}_3^+$  conduit à une division de premier état cationique entre deux états  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$  et  $\tilde{X}(^2E_{1/2})$ . Lorsque la distance C-I est celle de l'état fondamental (d'énergie nulle), les états de l'ion sus-nommés ont des énergies de 9,54 eV et 10,17 eV. En considérant l'absorption de 4 photons infrarouges, on peut ainsi s'attendre à détecter des photoélectrons avec des énergies respectives de 1,31 et 0,68 eV.

A mesure que la distance C-I augmente durant la dissociation, la distance en énergie entre l'état A et ( $\tilde{X}(^2E_{3/2})$ ,  $\tilde{X}(^2E_{1/2})$ ) augmente. Pour des distances supérieures à une certaine distance critique, l'absorption de 4 photons IR n'est plus suffisante pour ioniser le système et donc détecter un photoélectron.

### Absorption de deux photons UV

Ce processus est représenté Figure 3.1 (b) et est mentionné dans la thèse de Basile Wurmser (2021). Ce processus n'était pas envisagé au début de l'étude, mais la dépendance temporelle des spectres de photoélectrons a conduit à envisager un autre mécanisme que celui présenté précédemment, via l'absorption de deux photons UV.

Cette absorption ne permet pas d'ioniser la molécule mais peuple de façon résonante un état de Rydberg proche du seuil. L'état  $6d$  de la série convergeant vers l'état  $\tilde{X}(^2E_{1/2})$ , d'énergie 9,16 eV (Wang et al., 1977), est un des états les plus proches de l'énergie correspondant à 2 UV. Cet état de Rydberg est de durée de vie infini devant l'échelle de temps de notre étude, ce qui signifierait que l'ajout d'un photon IR permettrait de produire des photoélectrons pour tout délai entre IR et XUV. Nous verrons dans la section 3.4 que les données expérimentales ne permettent pas cette interprétation. L'hypothèse avancée propose que cet état soit couplé grâce à une intersection conique avec un état dissociatif proche de l'état  $2^1A_1$ , qui reste à identifier formellement grâce à des calculs de chimie quantique. Un transfert de population entre l'état de Rydberg et cet état dissociatif (d'énergie plus élevée dans la limite de dissociation que l'état  $^3Q_0$ ), permettrait de vider l'état de Rydberg et de produire des photoélectrons à des distances radiales (et donc à des retards pompe-sonde) plus élevées que dans l'hypothèse de l'absorption à un photon UV.

L'objectif de nos travaux est d'évaluer les contributions de ces deux mécanismes, qui ne sont a priori pas exclusifs l'un de l'autre.

## 3.2. Aspects expérimentaux

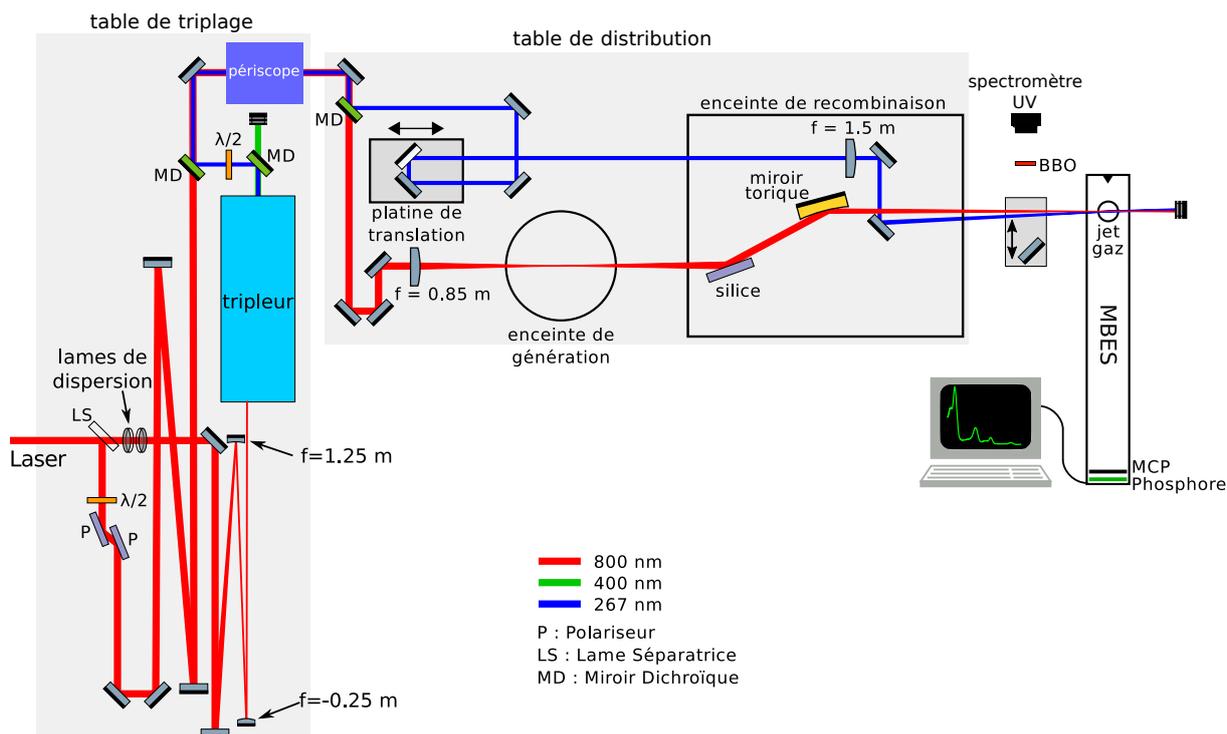


FIGURE 3.2 – Schéma du dispositif expérimental. Les zones grises délimitent les tables optiques.

## 3.2 Aspects expérimentaux

### 3.2.1 Schéma optique

Le dispositif expérimental a été adapté de l'interféromètre RABBIT, auquel a été ajouté une table pour installer le dispositif de triplage de fréquence. Cette géométrie a été conçue pour modifier au minimum la partie 'RABBIT' de la table de distribution au MBES. L'ensemble du montage est représenté sur le schéma 3.2. L'interféromètre est donc réparti sur deux tables optiques distinctes. Pour des raisons de stabilité et pour conserver au maximum la géométrie utilisée en configuration RABBIT, les deux faisceaux sont séparés et recombinaison deux fois.

La première division a lieu sur la table de triplage, afin de générer des impulsions de fréquence triple de celle de l'IR de départ, notée  $3\omega$ , à la longueur d'onde 267 nm, dans l'ultraviolet (UV). Les faisceaux sont ensuite recombinaison avant d'être envoyés sur la table de distribution par un péricope, les deux tables n'ayant pas la même hauteur. Les faisceaux IR et  $3\omega$  sont de nouveau séparés comme dans la géométrie RABBIT habituelle pour être enfin focalisés dans le MBES.

#### Table de triplage

Le faisceau initial (Laser), de longueur d'onde 800 nm, de puissance 7 W, polarisation  $s$  et de durée 25 fs est divisé en deux par une lame séparatrice (LS) R60/T40. La puissance transmise est injectée dans le dispositif de triplage de fréquence (tripleur).

Elle passe en premier lieu dans des lames de dispersion en UVFS placées à l'angle de Brewster. Ces lames permettent de contrôler la compression de l'IR de triplage indépendamment de l'autre bras de l'interféromètre. Les lames de dispersion sont positionnées de telle manière que l'IR de triplage est maximalelement comprimé à l'entrée du tripleur. Ce point était important dans le schéma original, car l'IR du second bras devait être comprimé de façon optimale au niveau de l'enceinte de génération d'harmoniques placée plusieurs mètres plus loin et après transmission par une fenêtre UVFS (hublot d'entrée de l'enceinte de génération). La compression du laser incident, contrôlée par le compresseur en amont, précompense la dispersion introduite par ces derniers éléments. Cette pré-compensation n'est pas à l'avantage de la génération de  $3\omega$ , d'où la nécessité d'introduire ces lames UVFS pour contrôler la dispersion dans ce bras optique.

Le diamètre du faisceau est ensuite divisé par 5 par un télescope afocal, composé de deux miroirs sphériques de focales  $-250$  et  $+1250$  mm, afin d'adapter ses dimensions à celles des cristaux du tripleur. Le diamètre initial du faisceau en  $1/e^2$  est en effet de 40 mm, alors que les dimensions des cristaux sont de 8 à 9 mm. Le fonctionnement du tripleur est détaillé dans la partie suivante (3.2.2).

En sortie du tripleur, le faisceau à  $3\omega$  obtenu est séparé d'un faisceau à  $2\omega$  également généré dans le tripleur et de l'IR non converti par un premier miroir dichroïque (MD) - R 267 nm/T400 nm. Sa polarisation est également tournée pour être  $s$  par une lame d'onde à 267 nm ( $\lambda/2$ ).

Le faisceau  $3\omega$  obtenu est enfin recombinaé avec le faisceau IR grâce à un deuxième miroir dichroïque (R 267 nm/ T 800 nm). Le faisceau IR avec lequel il est recombinaé a simplement suivi un chemin optique d'une longueur permettant d'égaliser les deux chemins optiques totaux des deux impulsions. Un atténuateur composé d'une lame demi-onde à 800 nm et deux polariseurs (P) est placé dans cette voie afin de contrôler l'intensité IR indépendamment de celle du  $3\omega$ . Toutes les optiques sur lesquelles les deux couleurs sont réfléchies sont des miroirs diélectriques traités pour réfléchir maximalelement à 267 et 800 nm.

### Table de distribution

Les deux faisceaux sont ensuite envoyés sur la table de distribution par un périscope. Un dernier miroir dichroïque (R267 nm/ T800 nm) sépare les deux couleurs. L'UV est envoyé sur la ligne correspondant grossièrement au faisceau d'habillage dans la configuration RABBIT : son délai peut être contrôlé par une platine Smaract SLLA42-150-SC/1-S de pas nanométrique et de course 100 mm. Il est ensuite focalisé par une lentille de focale 1500 mm dans le jet de gaz effusif du MBES. Tous les miroirs de cette partie du montage sont diélectriques traités pour réfléchir maximalelement à 267 et 800 nm. La fenêtre d'entrée de l'enceinte est également en UVFS traitée pour transmettre maximalelement à ces deux longueurs d'onde.

L'IR suit quant à lui le trajet du faisceau de génération d'HHG : il est focalisé dans un premier temps par une lentille de 850 mm dans l'enceinte de génération, où aucun gaz n'est injecté pour cette partie de l'expérience. Il est ensuite réfléchi en incidence rasante ( $78,5^\circ$ ) sur une platine de silice, où environ 50% de l'intensité est transmise, puis refocalisé par

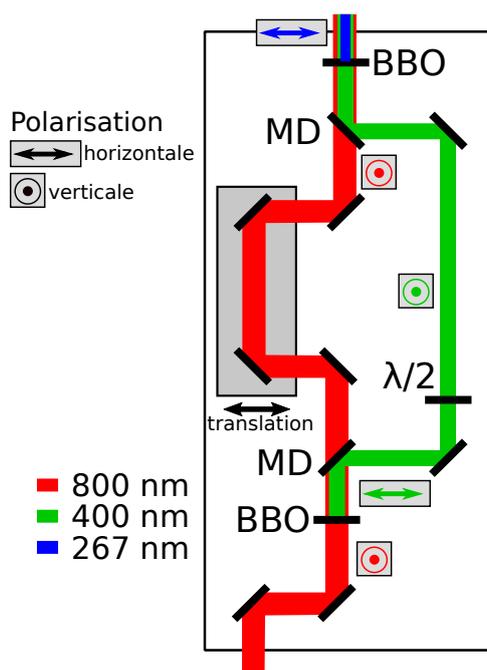


FIGURE 3.3 – Schéma du dispositif de triplage de fréquence.

un miroir torique dans le MBES. L'IR ainsi que l'UV sont ainsi focalisés dans le MBES dans une géométrie non-colinéaire, avec un angle de  $1^\circ$  entre les deux faisceaux. Afin de superposer les faisceaux temporellement et spatialement dans le MBES, il est possible d'insérer un miroir à  $45^\circ$  dans le chemin des faisceaux en amont du spectromètre. Ceci permet de faire sortir les faisceaux de l'enceinte et de les imager sur un écran afin de les superposer spatialement ou encore de les focaliser sur un cristal de bêta-borate de barium (BBO). Cela permet de les superposer temporellement par génération d'un signal à 400 nm par différence de fréquence (DFG), ce dernier signal est enregistré dans un spectromètre UV. Ce dernier dispositif permet de réaliser la corrélation croisée des impulsions en variant leur délai relatif.

La stabilité de cet interféromètre est uniquement passive. La génération d'UV étant un processus non linéaire et la focalisation non-colinéaire étant moins stable qu'une géométrie colinéaire (puisque les variations de pointé affectent différemment les deux faisceaux même à parité égale de miroirs et de foyers), il est nécessaire d'accumuler le signal sur quelques milliers de tirs laser (pendant une vingtaine de secondes) pour moyenniser ces fluctuations.

### 3.2.2 Dispositif de triplage de fréquence

Le schéma du tripleur est montré Figure 3.3. La polarisation incidente est  $s$  (verticale).

Un premier cristal de BBO de 0,1 mm d'épaisseur permet de générer un faisceau à 400 nm ou  $2\omega$  par somme de fréquence (SFG) colinéaire de deux photons IR avec un accord de phase de type I. L'efficacité de cette première conversion est de 30%. Un miroir dichroïque (MD) sépare l'IR du  $2\omega$ . La polarisation du faisceau à  $2\omega$  est ensuite tournée de  $90^\circ$  par une lame demi-onde de manière à ce qu'elle soit identique à celle de l'IR.

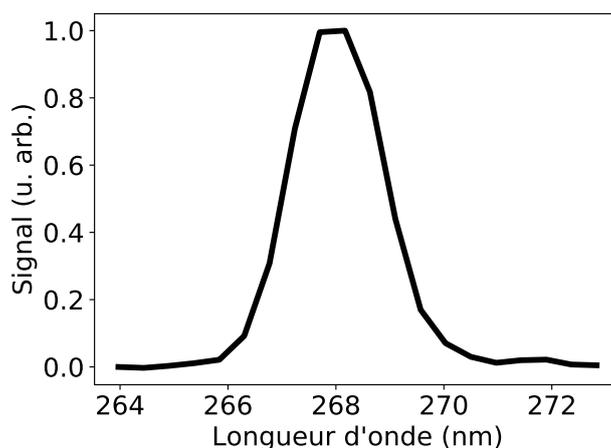


FIGURE 3.4 – Spectre des impulsions à  $3\omega$  obtenu en sortie de tripleur.

Le faisceau IR suit simplement un chemin optique de même longueur que le  $2\omega$  en passant par une ligne à retard contrôlée par une platine de translation manuelle. Les deux faisceaux sont recombinaés dans un second cristal de BBO identique au premier (mais placé à un autre angle) pour générer le faisceau à  $3\omega$  (267 nm) par une seconde SFG colinéaire de type I. Les faisceaux sortant du tripleur sont donc un mélange d'IR, de  $2\omega$  et de  $3\omega$ .

Le faisceau à  $3\omega$  est isolé des autres couleurs à l'aide d'un miroir dichroïque placé à la sortie du tripleur ; sa polarisation,  $p$  en sortie de tripleur, est également tournée de  $90^\circ$  pour être adaptée aux optiques suivantes. L'efficacité maximale mesurée pour cette conversion est de 5% (soit une énergie de 150  $\mu\text{J}$  d'UV), obtenue avec une énergie de pompage de 3 mJ d'IR au début de la campagne expérimentale.

Par la suite, le projet ayant évolué, il s'est avéré qu'une énergie de 25  $\mu\text{J}$  d'UV était suffisante. On réduit l'énergie de pompage IR à 0,8 mJ grâce à des densités optiques, ce qui correspond à un rendement de conversion IR/UV de 3%. Le spectre des impulsions obtenues a été mesuré à l'aide d'un spectromètre UV OceanOptics et est montré Figure 3.4. Sa largeur à mi-hauteur est de 2 nm.

### 3.2.3 Evaluation des durées d'impulsions

Le triplage de fréquence étant par nature non-linéaire, il est plus efficace temporellement au milieu de l'impulsion de génération. Cela devrait se traduire par un profil temporel plus étroit pour l'UV mais, du fait des effets de dispersion de vitesse de groupe, il se révèle être légèrement plus long que l'IR de génération. La durée d'IR est évaluée par une mesure FROG. Celle de l'UV est évaluée par corrélation croisée avec l'IR, dans un premier temps dans un cristal de BBO en amont du MBES (représenté sur la Figure 3.2) puis *in situ* par ATI dans des atomes de xénon.

### 3.2.3.1 Durée d'impulsion IR

La durée d'impulsion IR a été mesurée à l'aide d'un dispositif FROG placé sur la table de distribution, avant l'entrée dans l'enceinte de génération. Cette mesure a été effectuée pour une position du compresseur du laser optimisant la durée d'impulsion au niveau du FROG : une valeur de 31 fs est trouvée. Cette durée est équivalente à celle effectivement envoyée dans l'enceinte de génération, donc dans le MBES,  $\Delta\tau_{IR} = 31$  fs.

Pour évaluer la longueur d'impulsion UV, l'IR et l'UV sont par la suite envoyés dans un cristal de BBO en amont du MBES pour une mesure de corrélation croisée. Le dispositif FROG dont nous disposons ne permet en effet pas de mesurer la longueur des impulsions dans l'UV.

La fenêtre UVFS de sortie de l'enceinte doit être prise en compte pour évaluer la longueur de l'IR à ce niveau. Cette fenêtre UVFS est d'épaisseur 4 mm ; sa dispersion de vitesse de groupe (GVD) est de  $+36$  fs<sup>2</sup>/mm, ce qui ajoute une dispersion de  $D_2 = +144$  fs<sup>2</sup>. Sa durée après la fenêtre  $\Delta\tau'_{IR}$  est donc de

$$\Delta\tau'_{IR} = \Delta\tau_{IR} \sqrt{1 + (4 \ln 2 \frac{D_2}{\Delta\tau_{IR}^2})^2}, \quad (3.1)$$

ici de 33,6 fs.

### 3.2.3.2 Durée d'impulsion UV

Nous avons donc effectué des corrélations croisées entre l'IR et le  $3\omega$  dans un premier temps au niveau d'un cristal de BBO, puis *in situ* par ATI dans des atomes de xénon.

#### Calculs de dispersion

Une première évaluation de la durée d'impulsion peut être effectuée en estimant la dispersion introduite par les différentes fenêtres et lentilles placées entre la sortie du tripleur, où l'UV est supposé limité par la transformée de Fourier, et le MBES.

En considérant l'impulsion comme gaussienne, sa largeur spectrale  $\Delta\lambda_{3\omega}$  de 2 nm et sa longueur d'onde  $\lambda_{3\omega}$  de 267 nm permettent de déterminer sa longueur limitée par la transformée de Fourier,

$$\Delta\tau_{FT} = \frac{0,44\lambda_{3\omega}^2}{c\Delta\lambda} = 52 \text{ fs.} \quad (3.2)$$

Expérimentalement, du tripleur au MBES, l'impulsion UV traverse ainsi :

- une fenêtre UVFS d'épaisseur 4 mm (GVD = 196 fs<sup>2</sup>/mm à 267 nm) d'où une GVD additionnelle de +784 fs<sup>2</sup>
- une lentille UVFS d'épaisseur 3 mm d'où une GVD additionnelle de +590 fs<sup>2</sup>
- 2 m d'air (GVD = 0,10 fs<sup>2</sup>/mm à 267 nm) d'où une GVD additionnelle de +200 fs<sup>2</sup>

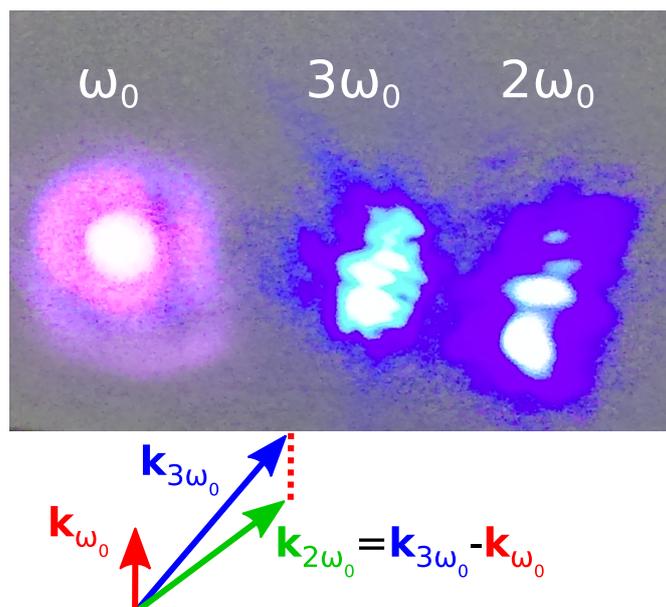


FIGURE 3.5 – Projection des trois faisceaux divergents sur le mur quelques mètres après le cristal de BBO. Du fait de la non-colinéarité des faisceaux sources (IR noté  $\omega$  et UV noté  $3\omega$ ), le faisceau  $2\omega$  ainsi généré n'est pas superposé spatialement avec les deux autres et peut être clairement distingué. Les vecteurs d'onde des trois faisceaux sont également représentés.

ce qui donne une dispersion totale de  $1580 \text{ fs}^2$ . La relation (3.1) permet alors d'estimer la durée d'impulsion au niveau du MBES à  $100 \text{ fs}$ . Enfin, dans un cristal de BBO situé après un hublot UVFS de  $4 \text{ mm}$  introduisant  $+784 \text{ fs}^2$  supplémentaires à la dispersion, l'impulsion UV aura une durée de  $137 \text{ fs}$  environ.

### Corrélation croisée dans un cristal de BBO

On met en place le miroir amovible à  $45^\circ$  pour faire sortir les faisceaux en amont du MBES. Un diaphragme placé devant le BBO permet de les superposer spatialement. Lorsque les deux impulsions IR (de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_{\omega_0}$ ) et UV (de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_{3\omega_0}$ ) sont synchronisées, une impulsion de fréquence  $2\omega$  est générée dans le BBO par différence de fréquence. La séparation spatiale de l'IR et du  $3\omega$  est due à la non colinéarité. L'accord de phase confère au  $2\omega$  un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_{2\omega_0} = \mathbf{k}_{3\omega_0} - \mathbf{k}_{\omega_0}$ , donc il est séparé des deux autres. Sur la Figure 3.5, les trois faisceaux projetés à grande distance du cristal sont imagés. Cela permet de séparer spatialement l'impulsion à  $2\omega$  qui encode la corrélation croisée des deux autres impulsions, très intenses, sans placer de filtre devant le spectromètre UV.

Le délai entre les impulsions IR et  $3\omega$  est ensuite scanné grâce à la ligne à retard au niveau de la table de distribution et le spectre de l'impulsion  $2\omega$  est enregistré. L'intégrale du spectre autour du pic à  $400 \text{ nm}$  est alors tracée en fonction du délai et sa largeur à mi-hauteur  $\Delta\tau_{BBO}$  est évaluée grâce à un ajustement gaussien.

On peut alors en déduire la longueur de l'UV au niveau du BBO par

$$\Delta\tau_{3\omega} = \sqrt{\Delta\tau_{BBO}^2 - \Delta\tau_{IR}^2} = \sqrt{149^2 - 33,6^2} = 145 \text{ fs.} \quad (3.3)$$

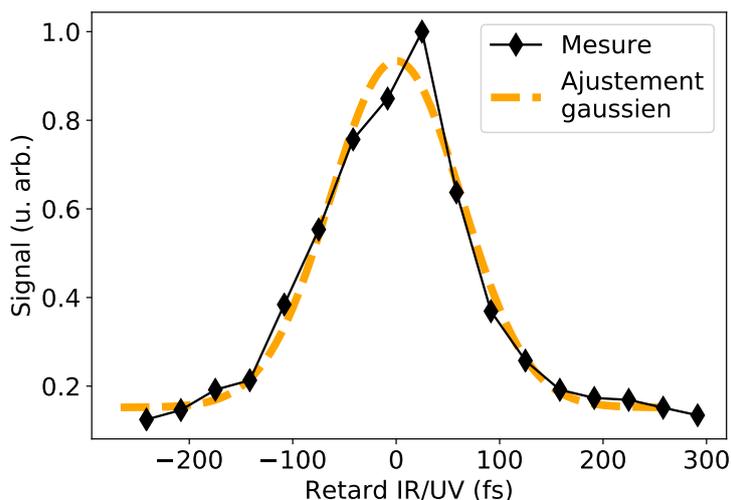


FIGURE 3.6 – *Intégrale normalisée du spectre du signal à  $2\omega_0$  (de 380 à 434 nm) en fonction du retard IR–UV. Un ajustement gaussien est également tracé. Sa largeur à mi-hauteur est de 149 fs. L'origine de l'axe des retards est placée au centre de la gaussienne.*

L'impulsion IR étant bien plus courte que celle à  $3\omega$  la corrélation croisée correspond quasiment à cette dernière. Ce résultat est en bon accord avec l'évaluation effectuée en ajoutant la dispersion introduite par les optiques, ce qui valide le raisonnement précédent. Il n'est pas possible d'appliquer la formule (3.1) pour soustraire l'effet du dernier hublot car l'impulsion UV n'est pas limitée par transformée de Fourier à son niveau.

### Corrélation croisée dans le MBES

Une dernière évaluation de la corrélation croisée au niveau du MBES lui-même est finalement réalisée. Le xénon a été choisi comme gaz de référence car celui-ci ne possède pas de transitions électroniques résonantes avec les longueurs d'ondes excitatrices. Son potentiel d'ionisation relativement bas ( $I_p = 12,13$  eV) et sa section efficace aux énergies de photons considérées en font le gaz rare le plus comparable à l'iodométhane. La corrélation croisée effectuée dans le xénon consiste à mesurer les photoélectrons générés suite à l'ionisation des atomes par ATI multiphotonique. Les intensités respectives des faisceaux UV et IR sont ajustées pour qu'aucun des deux faisceaux ne puisse générer de l'ATI seul. Le xénon est ionisé par absorption d'un photon UV et d'au moins cinq photons IR  $-(3+5)\hbar\omega_0 = 12,40$  eV. Le second pic ATI du xénon, d'énergie 1,75 eV, correspondant à l'absorption d'un photon UV et de 6 photons IR est intégré et affiché en fonction du délai entre les impulsions dans la Figure 3.7. Un ajustement gaussien est effectué et donne une largeur à mi-hauteur de  $95 \pm 2$  fs. Comme l'absorption IR est multiphotonique, sa durée 'effective' dans la corrélation croisée est réduite par rapport au cas précédent, où chaque photon à  $2\omega$  était généré par un photon UV et un photon IR. Cependant, comme la durée des impulsions IR est plus beaucoup plus courte que celle de l'UV, cette différence est négligée. La largeur de la corré-

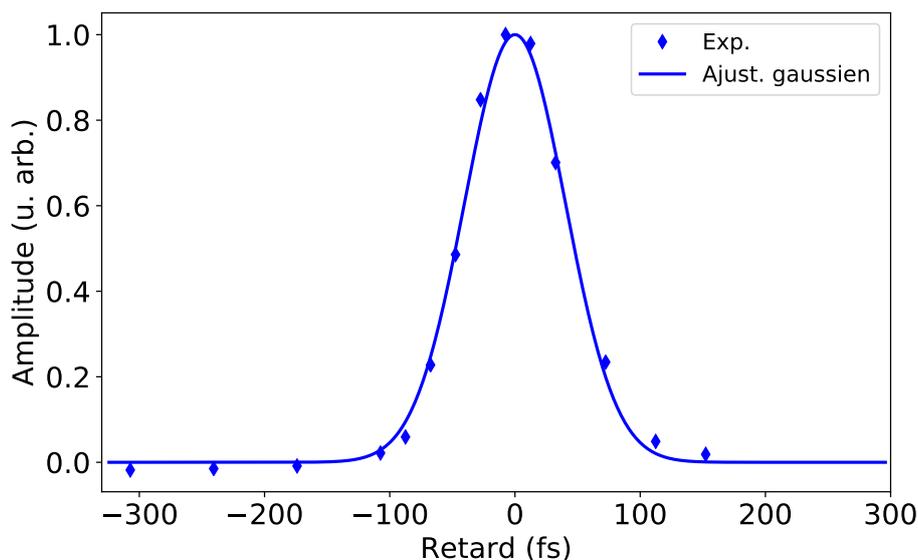


FIGURE 3.7 – Intégrale normalisée du signal du premier pic de photoélectrons du xénon détecté dans le MBES (il s'agit du second pic ATI, d'énergie 1,75 eV) en fonction du retard IR/UV et ajustement gaussien correspondant. L'origine de l'axe des retards est placée au centre de la gaussienne.

lation mesurée ici est donc considérée comme égale à celle de l'impulsion à  $3\omega$ . Cette dernière valeur est en bon accord avec les évaluations précédentes et est la plus fiable, étant pratiquée dans les conditions les plus proches des conditions expérimentales.

### 3.2.4 Evaluation de l'intensité des impulsions

Connaître les intensités des impulsions est crucial pour ce type d'expérience, puisqu'il est nécessaire de déterminer le régime d'ionisation du processus étudié.

#### 3.2.4.1 Intensité de l'IR

L'énergie de l'impulsion IR est contrôlée par l'atténuateur situé sur la table de triplage. Elle est typiquement de 40  $\mu\text{J}$  en amont de l'enceinte de génération – l'endroit le plus près du MBES où l'on puisse mesurer la puissance à l'air. L'intensité de l'IR peut être déterminée en évaluant le décalage pondéromoteur qu'il induit sur les énergies de photoélectron, qui est de 0,1 eV pour 40  $\mu\text{J}$  (il s'agit du décalage des pics entre leur valeur théorique attendue et les pics obtenus expérimentalement pour de faibles valeurs de pression de gaz dans le MBES). Cette dernière condition permet de s'affranchir d'éventuels effets de charge d'espace qui sont susceptibles de modifier l'énergie des pics détectés.

En rappelant que l'énergie pondéromotrice peut s'écrire

$$U_p = \frac{q_e^2 F_0^2}{4m_e \omega_0^2}$$

ce décalage correspond à une intensité  $I_{IR}$  de  $1,7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$  pour l'impulsion IR.

Cette approche directe ne peut pas être appliquée à l'UV, car son intensité est cent fois plus faible que celle de l'IR, effet encore amplifié d'un ordre de grandeur par le facteur  $\omega^2$ , ce qui se traduirait pas un décalage pondéromoteur bien inférieur au meV. Ce décalage ne peut pas être décelé dans des spectres de photoélectrons mesurés dans notre MBES. En effet, sa calibration n'est pas assez précise et sa résolution pas suffisante pour détecter un décalage aussi petit sur des pics de quelques eV.

### 3.2.4.2 Intensité de l'UV

Son intensité est donc évaluée en estimant la transmission en intensité du système optique, la taille du foyer et la durée UV :

$$I = \frac{E}{S \times \tau}, \quad (3.4)$$

où  $I$  est l'intensité de l'impulsion,  $E$  son énergie,  $\tau$  sa durée et  $S$  la taille de sa tache focale. La durée d'impulsion est estimée précédemment (voir la section 3.2.3.2). La taille du foyer est estimée en plaçant un miroir à 45° devant le MBES et en insérant une lame dans le faisceau au niveau du foyer (technique connue sous le nom de Foucaultage).

L'énergie de l'UV est contrôlée en plaçant des OD en amont du tripleur; on mesure typiquement 0,4  $\mu$ J d'UV en entrée de l'enceinte de recombinaison.

L'évolution du signal avec la position de la lame donne les points de la figure 3.8. En supposant que le profil spatial transverse  $P$  (normalisé) du faisceau est gaussien et peut s'écrire, selon la direction  $x$  :

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \times e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}, \quad (3.5)$$

avec  $x_0$  son centre et  $\sigma$  son écart-type, grandeur qui nous intéresse ici car elle permet de retrouver le *waist* de l'impulsion. On peut ainsi modéliser le signal mesuré  $M(x_{\text{lame}})$  pour une position  $x_{\text{lame}}$  de la lame par :

$$M(x_{\text{lame}}) = \int_{-\infty}^{x_{\text{lame}}} dx P(x) \quad (3.6)$$

qui après réécriture devient :

$$M(x_{\text{lame}}) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x_{\text{lame}} - x_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right]. \quad (3.7)$$

Cette fonction est alors ajustée aux points expérimentaux et donne la courbe de la figure 3.8. La valeur des paramètres d'ajustement est  $x_0 = 132 \mu\text{m}$  et  $\sigma = 32 \mu\text{m}$ . Si l'on suppose que la tache focale est circulaire, autrement dit que le profil spatial est aussi gaussien selon  $y$ , on en déduit le diamètre à  $1/e^2$  du faisceau :

$$d = 4\sigma = 127 \mu\text{m}. \quad (3.8)$$

On calcule ensuite  $S = \pi d^2/4$  qui donne finalement une intensité :

$$I_{\text{UV}} = 0,03 \text{ TW/cm}^2 \quad (3.9)$$

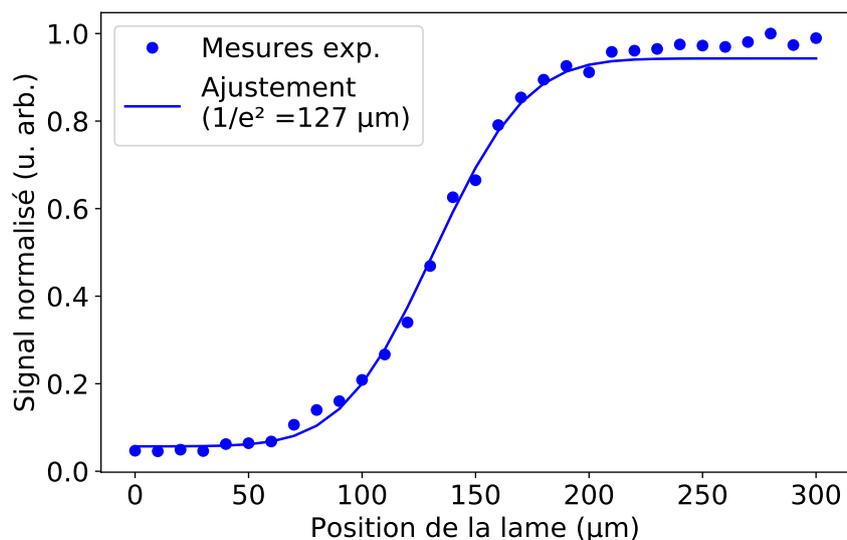


FIGURE 3.8 – Signal transmis en fonction de la position de la lame. Les points correspondent aux mesures expérimentales et sont ajustés par la fonction de l'équation 3.7. Les paramètres d'ajustement sont  $x_0 = 132 \mu\text{m}$  et  $\sigma = 32 \mu\text{m}$  soit une largeur à  $1/e^2$  de  $127 \mu\text{m}$ .

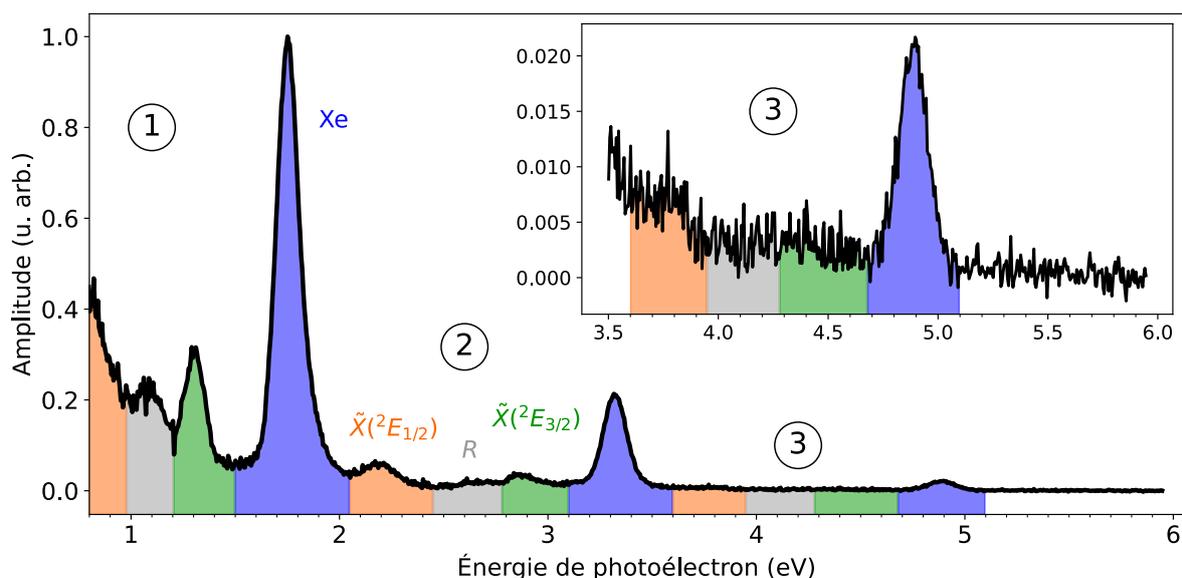


FIGURE 3.9 – Spectre typique obtenu dans le MBES après calibration dans un mélange de xénon et de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Le panneau en insert en haut à droite est un agrandissement de la zone située entre 3,5 et 6 eV. Ce spectre correspond au centre de la corrélation croisée montrée Figure 3.7.

### 3.3 Etude dans un mélange de xénon et d'iodométhane

Une première série de mesures est effectuée dans un mélange de  $\text{CH}_3\text{I}$  et de xénon. Les intensités UV et IR sont égales aux intensités évaluées dans la section 3.2.4. Cette mesure est *background free* : aucune des deux impulsions ne peut ioniser les gaz isolément.

#### 3.3.1 Identification des pics

Cette étude présente l'intérêt de pouvoir mesurer la corrélation croisée des impulsions IR et UV au sein même du spectre de photoélectron. Cela permet de connaître parfaitement l'excitation au moment de la mesure et de définir une référence interne pour déterminer l'origine des temps (délai zéro), correspondant au maximum de la corrélation croisée dans le xénon.

Les spectres obtenus au délai zéro sont montrés Figure 3.9. Les pics bleus sont attribués au xénon. Ils correspondent à l'absorption d'un photon UV et de respectivement 6, 7 et 8 photons IR. Le xénon ionisé présente un décalage spin-orbite de 1,3 eV, d'où l'existence de deux états  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$ , de potentiels d'ionisation respectifs 13,43 et 12,13 eV. Dans ces mesures, l'état  $^2P_{1/2}$  n'est pas détecté ou résolu : sa probabilité d'ionisation est environ 100 fois plus faible que pour  $^2P_{3/2}$  (Zhang et al., 2019) et sa position spectrale est proche de certains états de l'iodométhane.

Les pics verts, gris et oranges sont attribués à l'iodométhane. Ces pics peuvent être regroupés en trois ensembles numérotés 1, 2 et 3. Ces ensembles correspondent aux pics ATI attribués à l'absorption d'un photon UV et de respectivement 4, 5 ou 6 photons IR. Les pics verts sont attribués à l'état  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$ , de potentiel d'ionisation 9,54 eV et les pics oranges à  $\tilde{X}(^2E_{1/2})$ , de potentiel 10,17 eV. Un troisième pic, noté *R*, est présent dans les trois groupes provenant de l'iodométhane. Son énergie ne correspond pas à un niveau d'énergie présent dans la molécule d'iodométhane décalé d'une certaine énergie de photon. Il correspond le plus vraisemblablement à un ou des états de Rydberg entrés en résonance (intermédiaire) avec un nombre entier de photons IR lors de la dynamique sur l'état dissociatif. Un pic similaire (à énergie comparable) a été observé par Wang et al. (2009). Des simulations menées par Basile Wurmser, présentées section 3.5.1.2 permettent de comprendre qualitativement comment ces états peuvent contribuer aux spectres ATI observés.

Leurs positions exactes ainsi que les positions des pics attendues à ces énergies pour le xénon et l'iodométhane sont également renseignées dans le Tableau 3.1. Les décalages observés sont attribués à la difficulté d'identifier le centre de certains pics, qui sont élargis par un léger décalage pondéromoteur introduit par l'IR, qui reste assez intense.

Le mélange entre les deux gaz est très déséquilibré. Les pics provenant du xénon sont en effet beaucoup plus intenses que ceux de l'iodométhane, alors qu'ils résultent d'un processus nécessitant davantage de photons IR, donc moins probable. Les sections efficaces d'ionisation de ces gaz (Samson et Stolte, 2002 ; Holland et al., 2006) sont par ailleurs du même ordre de grandeur. On peut en déduire que la pression de  $\text{CH}_3\text{I}$  est beaucoup plus faible que celle du xénon dans notre mélange expérimental.

#### 3.3.2 Dépendance temporelle des pics

Des spectres sont ensuite mesurés dans des conditions identiques au spectre typique montré ci-dessus en variant le délai relatif entre les impulsions IR et UV. La dépendance temporelle du premier pic ATI du xénon ainsi que celle du pic  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$  du groupe 1 sont obtenues en intégrant le signal de chaque pic et sont représentées Figure 3.10.

Pics attendus et détectés dans CH <sub>3</sub> I	Energie exp. (eV)	Energie th. (eV)
① R	1,09	?
① $\tilde{X}(^2E_{3/2}) + 1UV + 4IR$	1,30	1,31
② $\tilde{X}(^2E_{1/2}) + 1UV + 5IR$	2,18	2,23
② R	2,616	?
② $\tilde{X}(^2E_{3/2}) + 1UV + 5IR$	2,86	2,86
③ $\tilde{X}(^2E_{1/2}) + 1UV + 6IR$	3,77	3,78
③ R	4,11	?
③ $\tilde{X}(^2E_{3/2}) + 1UV + 6IR$	4,42	4,41
Pics attendus et détectés dans Xe	Energie exp. (eV)	Energie th. (eV)
Xe <sub>3/2</sub> + 1UV + 6IR	1,75	1,82
Xe <sub>1/2</sub> + 1UV + 7IR	/	2,07
Xe <sub>3/2</sub> + 1UV + 7IR	3,32	3,37
Xe <sub>1/2</sub> + 1UV + 8IR	/	3,62
Xe <sub>3/2</sub> + 1UV + 8IR	4,89	4,92
Xe <sub>1/2</sub> + 1UV + 9IR	/	5,17

TABLEAU 3.1 – Positions des pics attendus et détectés dans les conditions du spectre en Figure 3.9. Les combinaisons de photons UV/IR indiquées sont équivalentes à remplacer 3IR par 1UV.

La dépendance temporelle du pic ATI provenant du xénon est symétrique et gaussienne. Il s'agit en fait de la corrélation croisée des impulsions IR et UV (Comme nous l'avons vu précédemment, de durées respectives 31 et  $\sim 100$  fs). Un ajustement gaussien est effectué pour évaluer sa largeur à mi-hauteur : elle est alors de  $95 \pm 2$  fs, comme nous l'avons vu section 3.2.3.2.

Au contraire, la dépendance temporelle du pic ATI issu de l'iodométhane est asymétrique. Le signal est encore non nul lorsque l'IR arrive 166 fs après l'UV, ce qui est au-delà de la corrélation croisée. De plus, le maximum de la dépendance temporelle du pic issu de l'iodométhane est décalé d'environ 12 fs par rapport à la gaussienne de référence. Cette asymétrie nous a conduit à effectuer des mesures plus précises afin de pouvoir mieux la quantifier et en extraire des informations sur le processus de dissociation.

### 3.4 Etude dans l'iodométhane pur

La dépendance en intensité et en délai du processus est ici étudiée plus en détails. Le même type d'étude pompe-sonde est réalisé dans l'iodométhane pur avec un pas temporel plus fin et sur un intervalle plus long permettant d'évaluer toute la décroissance du signal ATI. Les paramètres des impulsions IR et UV sont identiques à l'étude précédente.

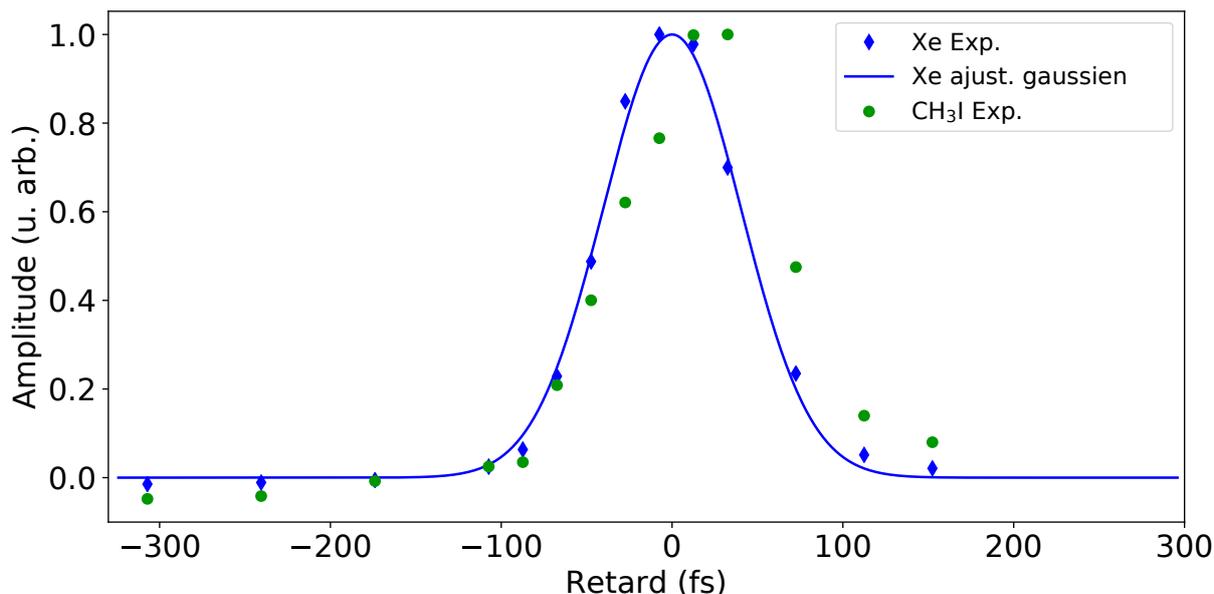


FIGURE 3.10 – Intégrale du pic  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$  du groupe 1 pour l'iodométhane (points verts) et du deuxième pic ATI du xénon (losanges bleus) en fonction du retard entre IR et UV. La dépendance temporelle du pic provenant du xénon est ajustée par une gaussienne. Ces données sont issues du même scan pompe-sonde que celui montré Figure 3.7.

### 3.4.1 Spectre typique

Un spectre typique obtenu proche de la superposition temporelle entre les deux impulsions est présenté Figure 3.11. Il présente les mêmes pics issus de l'iodométhane que la Figure 3.9, avec les trois mêmes groupes de pics ATI. Au sein de chaque groupe, on reconnaît de nouveau les contributions issues de l'état  $\tilde{X}(^2E_{1/2})$  (en orange),  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$  (en vert) et le pic inconnu  $R$ .

### 3.4.2 Dépendance en intensité du processus

L'intégrale des pics de photoélectrons du groupe 2 (groupe complet dont le signal est le plus grand) au temps zéro est étudiée en fonction de l'énergie (donc en fonction de l'intensité, à durée et tâche focale constantes) des impulsions UV d'une part et IR d'autre part. La dépendance en intensité des impulsions permet en effet de donner une idée du nombre de photons impliqués dans la transition. Ces dépendances sont présentées sur la Figure 3.12. Dans le cas de l'UV, (a) la dépendance en énergie semble linéaire, ce qui appuie l'hypothèse de l'absorption d'un seul photon UV. Il est cependant toujours possible que deux photons UV soient absorbés s'il s'avère que l'absorption d'un premier photon UV peuple un état résonant intermédiaire et le sature, ne nécessitant qu'un seul photon UV combiné à l'IR depuis cet état pour permettre l'ionisation. Dans le cas de l'IR (Figure 3.12 (b)), la dépendance en énergie du signal de photoélectron est clairement non-linéaire. Le nombre de mesures effectuées étant relativement faible, il est difficile d'estimer la loi de puissance associée, donc le nombre de photons IR impliqués dans la transition. Un ajustement cubique mené sur chacun des pics est cependant montré en guise d'illustration.

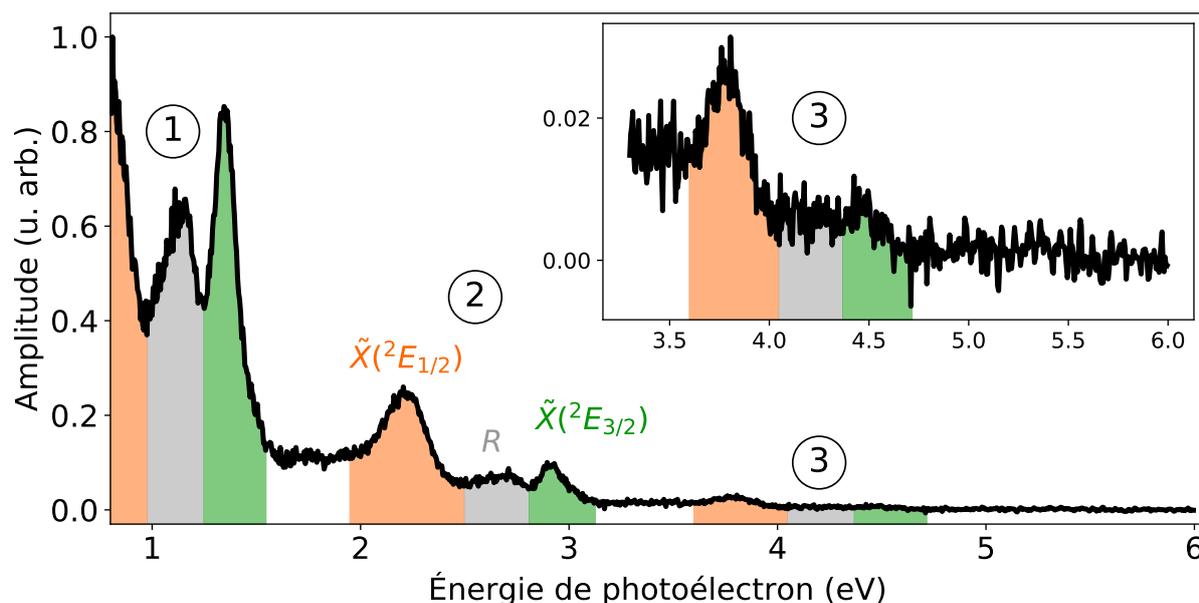


FIGURE 3.11 – Spectre ATI typique obtenu lorsque les impulsions UV et IR sont synchronisées. Le panneau en haut à droite est un agrandissement du groupe noté 3, situé entre 3,5 et 5 eV environ. Le code couleur est identique à celui de la Figure 3.9.

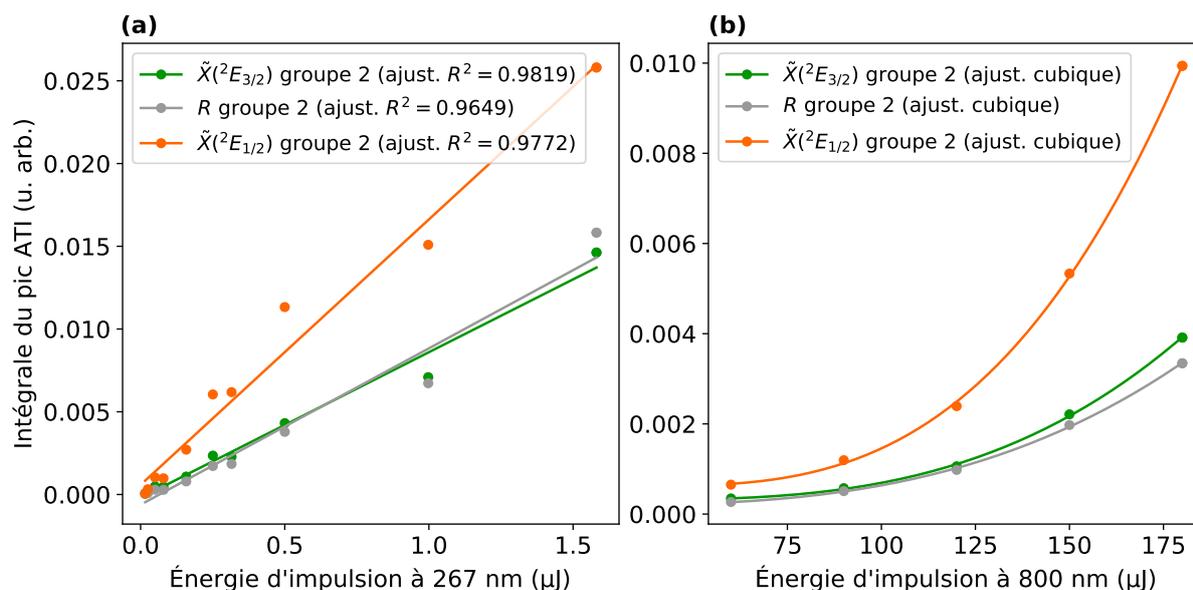


FIGURE 3.12 – Intégrale des trois pics du groupe 2 en fonction (a) de l'énergie de l'impulsion à 267 nm, pour des impulsions à 800 nm de 40  $\mu\text{J}$  d'énergie, qui révèle une tendance linéaire, (b) de l'énergie de l'impulsion à 800 nm, pour des impulsions à 267 nm de 0,5  $\mu\text{J}$  d'énergie environ, ajustée par une fonction cubique. Dans les deux cas et pour tous les points, les impulsions IR et UV sont synchronisées.

### 3.4.3 Evolution temporelle

L'évolution des pics ATI montrés en Figure 3.11 est ensuite mesurée en fonction du délai  $\tau_{IR-UV}$ . Les spectres sont enregistrés pour des délais sur un intervalle de 600 fs avec un pas de 20 fs. L'évolution temporelle de chaque pic ATI intégré spectralement est présen-

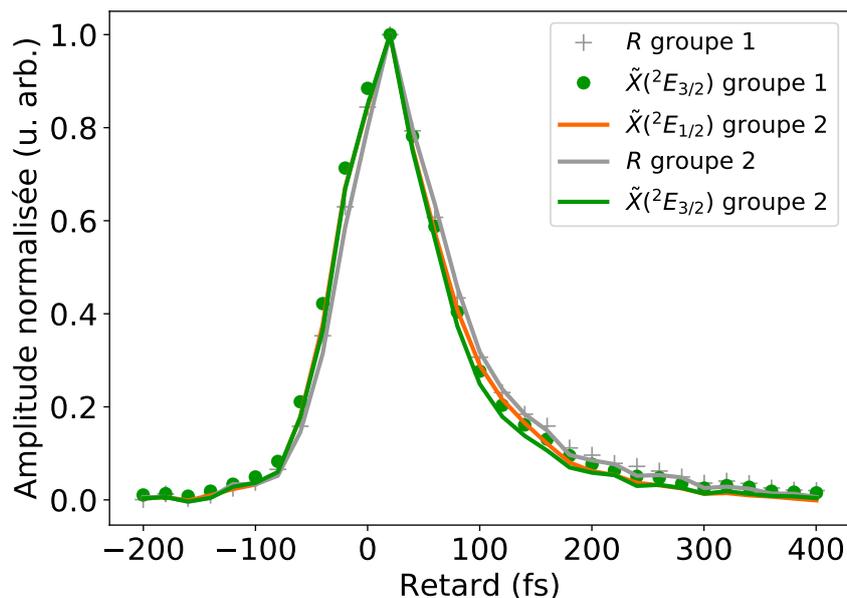


FIGURE 3.13 – Intégrale des cinq premiers pics en fonction du retard entre IR et UV. Le signal des pics  $\tilde{X}(^2E_{1/2})$ ,  $R$  et  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$  sont représentés respectivement en orange, gris et vert.

tée Figure 3.13. Tous présentent la même dépendance temporelle. Pour des délais négatifs (IR avant l'UV), les pics ATI évoluent comme dans le cas d'une corrélation croisée : le signal décroît rapidement lorsque l'on s'éloigne de la superposition temporelle, dont la demi largeur est d'environ 48 fs. Au-delà de -100 fs, le signal est quasiment nul. A l'inverse, pour les retards positifs, le signal décroît beaucoup plus lentement à mesure que l'on s'éloigne du maximum. La décroissance semble exponentielle.

Cette évolution montre que deux processus contribuent au signal observé : une contribution de type "corrélation croisée", comme dans le gaz de référence, et une contribution due à l'évolution de la dynamique dissociative. Il est alors nécessaire de modéliser le processus pour extraire cette dernière des mesures expérimentales.

Le pic  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$  à l'énergie 1,35 eV, qui est le pic le plus intense et d'origine bien connue est ensuite étudié plus en détail. Son origine temporelle avait été observée précédemment avec un décalage de +12 fs par rapport au temps zéro (cf section 3.3). L'évolution de ce pic peut être ajustée par une fonction analytique  $f(t)$  en notant  $t$  le retard entre IR et UV pour simplifier les notations.

Cette fonction s'écrit comme la somme de deux contributions :

$$f(t) = a(t) + b(t). \quad (3.10)$$

La fonction  $a(t)$  représente le signal d'électrons obtenu par corrélation croisée des deux impulsions. Elle correspond à une ionisation multiphotonique UV+IR directe (non résonante) depuis l'état fondamental de la molécule et est donc indépendante du processus de dissociation. On peut la modéliser par une fonction gaussienne d'amplitude  $A$  et d'écart-type  $\sigma$  (FWHM =  $2\sqrt{2\ln 2}\sigma$ ) :

$$a(t) = A \exp\left(\frac{-t^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3.11)$$

La seconde fonction,  $b(t)$ , décrit un processus où les molécules sont d'abord portées dans un état excité de durée de vie  $\tau$  par l'impulsion UV puis ionisées par l'impulsion IR. On la modélise comme la convolution d'une fonction exponentielle décroissante,  $c(t)$ ,

$$c(t) = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < 0 \\ C \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) & \text{pour } t \geq 0 \end{cases} \quad (3.12)$$

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

$$f(t) = a(t) + (c * a)(t) \quad (3.13)$$

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

$$\begin{aligned} b(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} c(u) a(t-u) du \\ &= \int_0^{+\infty} C \exp\left(\frac{-u}{\tau}\right) A \exp\left(\frac{-(t-u)^2}{2\sigma^2}\right) du \\ &= CA \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-1}{2\sigma^2} \left[ t^2 - 2tu + u^2 + 2\sigma^2 \frac{u}{\tau} \right]\right) du \\ &= CA \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-1}{2\sigma^2} \left[ \left( u + \frac{\sigma^2}{\tau} - t \right)^2 - \frac{\sigma^4}{\tau^2} + 2\frac{\sigma^2 t}{\tau} \right]\right) du \\ &= CA \exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2} - \frac{t}{\tau}\right) \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-1}{2\sigma^2} \left[ u + \frac{\sigma^2}{\tau} - t \right]^2\right) du \end{aligned} \quad (3.14a)$$

On effectue le changement de variable  $x \leftarrow \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \left[ u + \frac{\sigma^2}{\tau} - t \right]$ . L'équation 3.14a devient :

$$\begin{aligned} b(t) &= CA \exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2} - \frac{t}{\tau}\right) \sqrt{2}\sigma \int_{\frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \left[ \frac{\sigma^2}{\tau} - t \right]}^{+\infty} \exp(-x^2) dx \\ &= CA \exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2} - \frac{t}{\tau}\right) \sqrt{2}\sigma \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \left[ \frac{\sigma^2}{\tau} - t \right]\right) \right] \\ &= CA \exp\left(\frac{\sigma^2 - 2\tau t}{2\tau^2}\right) \sqrt{2}\sigma \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma^2 - \tau t}{\sqrt{2}\sigma\tau}\right) \right] \end{aligned} \quad (3.15a)$$

Si l'on pose :

$$B = CA\sqrt{2}\sigma\frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad (3.16)$$

la fonction  $b$  s'écrit finalement :

$$b(t) = B \exp\left(\frac{\sigma^2 - 2\tau t}{2\tau^2}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma^2 - \tau t}{\sqrt{2}\sigma\tau}\right)\right] \quad (3.17)$$

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

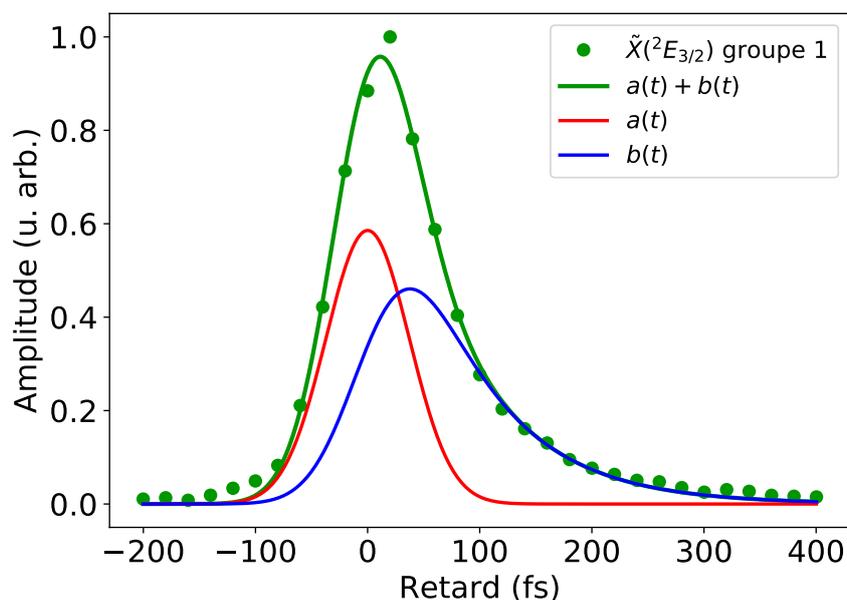


FIGURE 3.14 – Intégrale du pic  $\tilde{X}(^2E_{3/2})$  en fonction de  $\tau_{IR-UV}$ , ajustée par la fonction  $f(t)$  (courbe verte) qui se décompose en la somme des fonctions  $a(t)$  (courbe rouge) et  $b(t)$  (courbe bleue) définies dans le texte.

La fonction  $f(t)$  est finalement ajustée aux points expérimentaux, en vert sur la figure 3.14 et tracée en vert sur la même figure. Les fonctions  $a(t)$  et  $b(t)$  y sont également tracées, en rouge et bleu respectivement. On constate un bon accord avec les mesures expérimentales, ce qui indique qu'une seule dynamique de décroissance (modélisée par une fonction exponentielle) semble nécessaire pour expliquer les données. Les paramètres d'ajustement extraits sont :  $A = 0,59 \pm 0,02$ ,  $B = 0,48 \pm 0,03$ ,  $\sigma = 37,2 \pm 0,8$  fs et le temps typique de dissociation

$$\tau = 75 \pm 5 \text{ fs}. \quad (3.18)$$

Le délai zéro est placé au maximum de la courbe  $a(t)$  encodant la corrélation croisée comme dans le cas où cette dernière était mesurée *in situ* grâce au mélange avec le xénon.

La valeur de  $\sigma$  permet une nouvelle évaluation de la largeur de la corrélation croisée et ainsi de la longueur d'impulsion UV,  $\tau_{UV} = 88 \pm 2$  fs, ce qui est proche de la valeur attendue grâce aux mesures prises dans le mélange d'iodométhane et de xénon (la longueur était

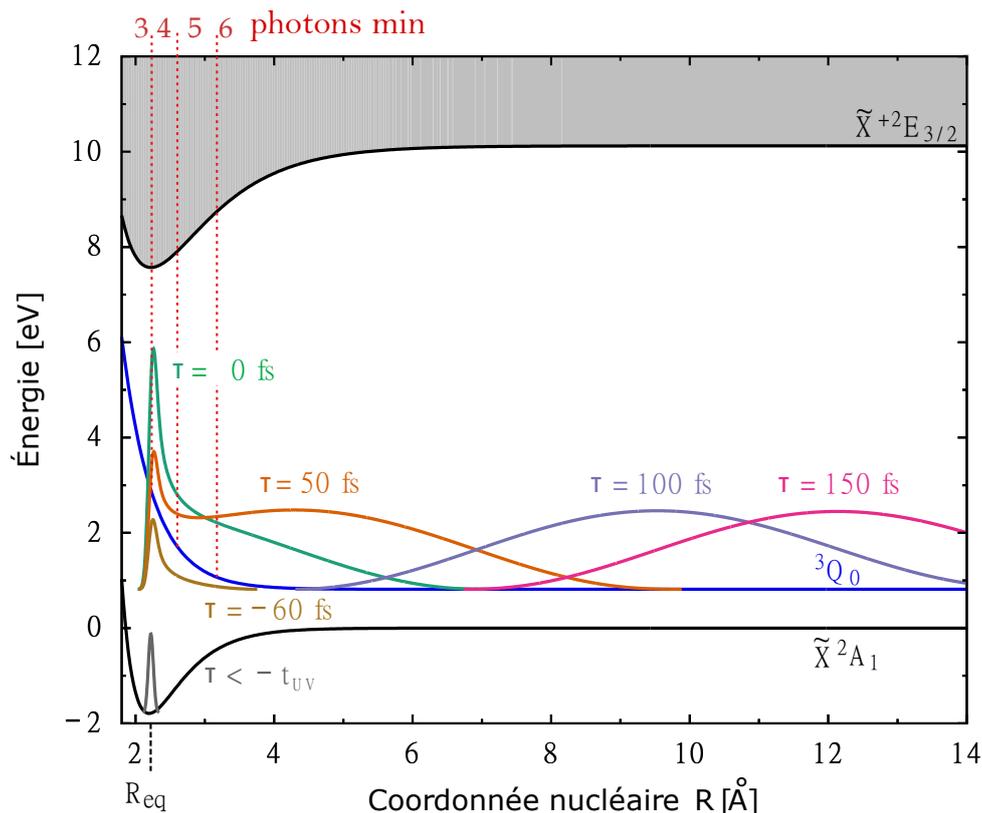


FIGURE 3.15 – Propagation du POE dépendante de  $R$  et de l'instant d'ionisation  $t_{ion}$  sur l'état excité  $3Q_0$  (bleu) résonnant à  $3\omega$  en fonction de  $R$  pour différents retards pompe-sonde  $\tau$ . La distribution vibrationnelle est montrée à différents retards en différentes couleurs indiquées dans la figure. D'après Wurmser (2021).

de  $95 \pm 2$  fs). De même que les maxima du signal ATI des pics provenant de l'iodométhane étaient décalés de 12 fs par rapport à ceux du xénon, le maximum du signal expérimental est décalé de 12 fs par rapport au maximum de la gaussienne  $a(t)$ .

L'écart de 40 fs entre le maximum de la fonction  $a(t)$  et de la fonction  $b(t)$  peut être interprété comme le temps nécessaire pour que la vitesse à laquelle est peuplé l'état  $\tilde{A}$  s'équilibre avec la vitesse à laquelle il se vide (par dissociation).

### 3.5 Interprétation des résultats à l'aide de simulations

En parallèle des travaux expérimentaux décrits précédemment, Basile Wurmser (2021), Jérémie Caillat et Richard Taïeb (LCPMR) ont modélisé la dissociation afin de comprendre les processus en jeu. Les résultats présentés ici ont été développés dans le cadre de la thèse de Basile Wurmser.

### 3.5.1 Cas de l'absorption d'un seul photon UV

#### 3.5.1.1 Durée de vie du signal

La dissociation du POE sur la courbe de l'état  ${}^3Q_0$  est modélisée, dans un premier temps en faisant l'hypothèse d'une excitation à un seul photon UV – comme sur la Figure 3.1(a).

Le modèle théorique développé prend en compte deux degrés de liberté pour décrire la molécule : la distance internucléaire entre les atomes de carbone et d'iode, notée  $R$  et la coordonnée de l'électron notée  $x$ . Les courbes d'énergie potentielle choisies ont été déterminées à partir de la littérature (Braufse et al., 2018).

Le système est placé instantanément de l'état fondamental  $\tilde{X}^2A_1$  à l'état dissociatif  ${}^3Q_0$ . L'équation de Schrödinger dépendante du temps associée au paquet d'onde nucléaire est ensuite résolue pour une énergie potentielle correspondant à celle de l'état dissociatif  ${}^3Q_0$ . Ceci permet d'accéder à la position moyenne du paquet d'onde nucléaire en fonction du temps.

L'ionisation par l'IR est ensuite prise en compte avec une approche perturbative, en faisant l'hypothèse qu'aucune résonance n'est impliquée. Le nombre de photons nécessaires à l'ionisation  $n_{\text{IR}}(R)$  est déterminé grâce aux courbes d'énergie potentielle  $\tilde{X}^2A_1$  et  $\tilde{X}^2E_{3/2}$ . La probabilité d'ionisation est alors calculée en fonction de  $R$ . En ajoutant les largeurs des impulsions UV et IR, ainsi que leur délai relatif noté  $\tau$ , on peut finalement déterminer la distribution vibrationnelle incohérente au rayon  $R$  et à l'instant d'ionisation  $t_{\text{ion}}$ . Cette dernière quantité est représentée Figure 3.15. Le paquet d'onde se déplace très rapidement vers de grands rayons. A partir de 100 fs, cette distribution vibrationnelle est quasiment nulle à proximité du rayon d'équilibre  $R_{\text{eq}}$  et l'ionisation nécessite plus de six photons IR. Cela rend le signal quasiment nul pour des délais  $\tau$  au-delà de la corrélation croisée.

En d'autres termes, la dissociation le long de l'état  ${}^3Q_0$  est trop rapide, et place le système à un niveau d'énergie trop bas pour être ionisé par l'IR de sonde en l'absence d'UV. Ce processus ne permet pas d'expliquer la présence d'un signal de photoélectrons au-delà de la corrélation croisée entre IR et XUV.

#### 3.5.1.2 Origine du pic $R$

Ce scénario ne permet donc pas d'expliquer complètement la dépendance temporelle du signal observé, mais propose une explication de la présence des pics  $R$  au sein des pics ATI de l'iodométhane, dont la dépendance temporelle (voir Figure 3.13) et en énergie UV/IR (voir Figure 3.12) sont très proches de celles des pics  $\tilde{X}^2E_{1/2}$  et  $\tilde{X}^2E_{3/2}$ .

La Figure 3.16 présente les courbes des états électroniques liés de la molécule modèle. Plusieurs résonances (cercles jaunes) ont été identifiées aux croisements des états liés avec l'état dissociatif  ${}^3Q_0$  augmenté d'un multiple de l'énergie du photon IR. À la distance  $R = 2,9 \text{ \AA}$  indiqué Figure 3.16 (tirets verticaux jaunes), par exemple, où l'état dissociatif est situé à  $\Delta E_1 = 7,1 \text{ eV}$  du seuil d'ionisation (soit un minimum de 5 photons IR requis pour ioniser la molécule), au moins deux résonances sont attendues. Une première résonance

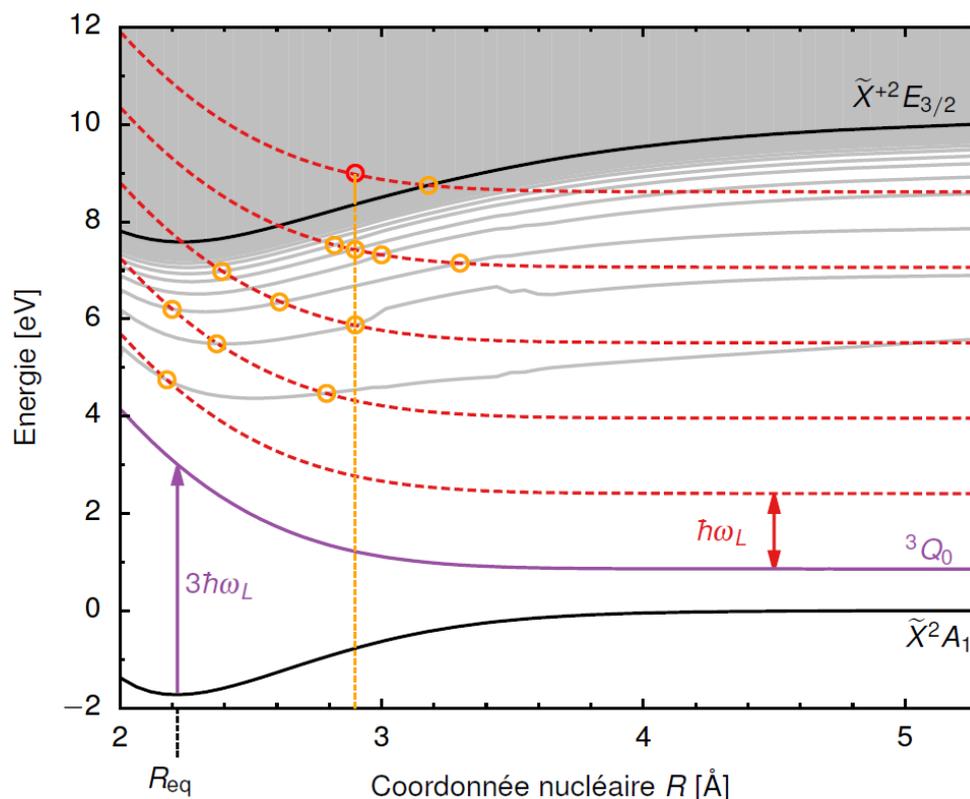


FIGURE 3.16 – Niveaux d'énergie de l'état fondamental et des états électroniquement liés de la molécule modèle (traits gris). La flèche mauve correspond à l'absorption d'un photon UV. Les pointillés rouges correspondent à l'état  ${}^3Q_0$  translaté d'une énergie multiple de l'énergie IR. D'après [Wurmser \(2021\)](#).

est attendue au croisement du troisième état excité et de la courbe de l'état dissociatif  ${}^3Q_0$  augmentée de 3 photons, soit  $-7,1 + 3 \times 1,55 = -2,5$  eV du seuil d'ionisation. Une suivante à  $-7,1 + 4 \times 1,55 = -0,9$  eV, correspondant au croisement d'un état de Rydberg avec l'état  ${}^3Q_0 + 4$  photons. Un premier pic d'ionisation est quant à lui attendu à une énergie de photoélectron de  $-7,1 + 5 \times 1,55 = 0,65$  eV (cercle rouge). Ces résonances pourraient ainsi se traduire par des pics d'ionisation à des énergies intermédiaires entre les pics  $\tilde{X}^2A_1$  et  $\tilde{X}^2E_{3/2}$  au sein d'un même groupe ATI et ainsi être à l'origine des pics  $R$  observés. Il est ainsi possible que la variation des niveaux d'énergie au cours de la dissociation fasse entrer en résonance les états électroniquement liés avec une certaine combinaison de photons IR : la dissociation impliquerait un phénomène équivalent aux résonances de [Freeman et al. \(1987\)](#) dans l'ATI atomique, où le décalage pondéromoteur des niveaux de Rydberg les amène transitoirement en résonance avec un nombre entier de photons, résultant en des pics supplémentaires dans le spectre ATI. Une étude plus complète est en cours pour identifier plus précisément les résonances intermédiaires contribuant aux observations expérimentales.

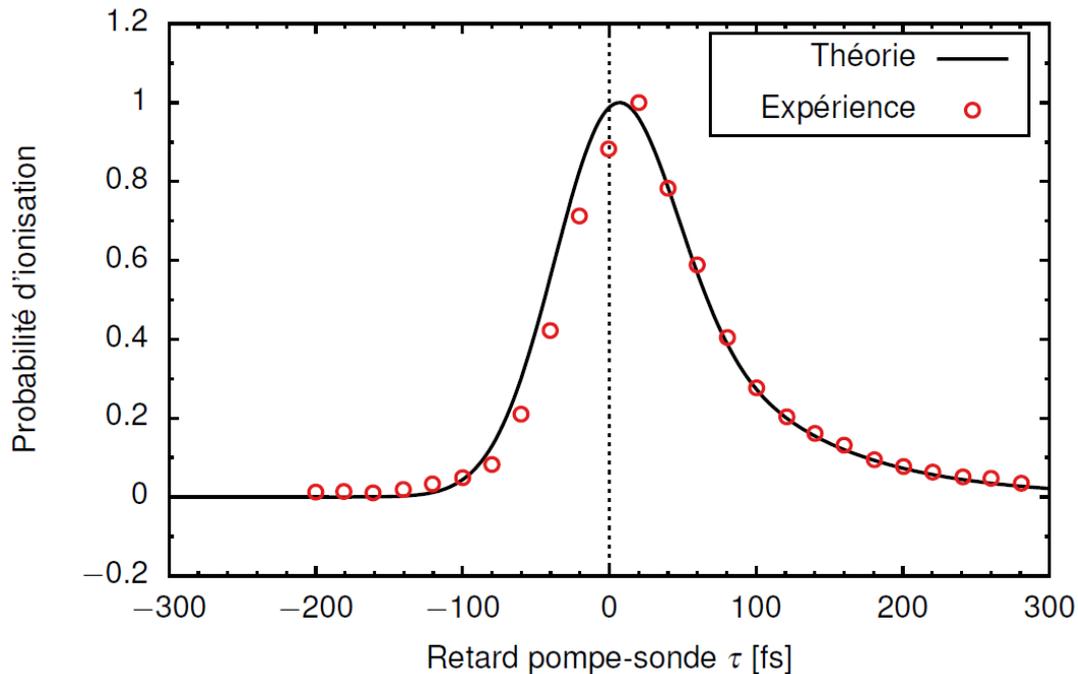


FIGURE 3.17 – Probabilité d'ionisation normalisée à 1 en fonction du retard pompe-sonde dans la prise en compte du scénario impliquant un état de Rydberg résonant et un hypothétique état dissociatif. D'après [Wurmser \(2021\)](#).

## 3.5.2 Cas de l'absorption de deux photons UV

### 3.5.2.1 Durée de vie du signal

L'hypothèse d'un autre processus impliquant l'absorption de deux photons UV est envisagée pour pouvoir expliquer la dépendance temporelle observée. C'est le processus illustré en Figure 3.1 (b) : l'absorption de deux photons UV lors de l'excitation peuple un état de Rydberg en-dessous du seuil d'ionisation, en l'espèce, l'état  $6d$  de la série convergeant vers l'état  $\tilde{X}^2E_{1/2}$ . Celui-ci se vide dans un état dissociatif qui reste à identifier clairement (mais qui pourrait être l'état  $2^1A_1$ ) avec un certain couplage qui permettrait d'expliquer la présence de signal de photoélectron au-delà de la superposition temporelle des impulsions laser.

Dans la thèse de Basile [Wurmser \(2021\)](#), la probabilité d'ionisation est alors modélisée avec deux termes correspondant à deux voies d'ionisation. Un premier canal correspond à l'ionisation directe par absorption de 2 photons UV et 1 photon IR. Dans ce cas, l'état dissociatif  $^3Q_0$  est alors supposé saturé, d'où l'apparence d'une absorption effective d'un seul photon UV – ce qui correspond à notre mesure de la dépendance du signal en intensité UV (cf Figure 3.12). Un second canal correspond à l'excitation résonante de l'état de Rydberg par absorption de 2 photons UV. Le poids relatif de ces deux probabilités d'ionisation peut être ajusté, ainsi que le terme de couplage gaussien avec l'état dissociatif au système

d'équations régissant le paquet d'onde. Cela permet de retrouver le comportement asymétrique du signal en fonction du délai pompe sonde avec un très bon accord avec les données expérimentales, comme montré Figure 3.17.

### 3.5.2.2 Origine du pic $R$ ?

Dans ce scénario, l'origine des pics  $R$  reste encore à identifier clairement. La possibilité d'une contribution issue d'un état vibrationnel à l'énergie 9,7 eV (soit 140 meV au-dessus du seuil) est à l'étude (Karlsson et al., 1977).

## 3.6 Conclusion

Dans ce chapitre est présentée une étude par spectroscopie ATI de la dissociation de la molécule d'iodométhane dans un schéma pompe UV à 267 nm - sonde IR à 800 nm. Les spécificités de cette étude par rapport à la littérature sont (i) la sonde se fait par MPI non résonante, (ii) le signal détecté est celui des photoélectrons et (iii) les intensités pompe et sonde sont maintenues à des niveaux relativement faibles afin de n'avoir aucun signal ATI généré par les impulsions pompe ou sonde seules. Cela permet de ne sonder que le début de la dissociation, lorsque les molécules sont placées dans un état suffisamment excité pour pouvoir être ionisées par l'IR.

Dans un premier temps, les scénarios envisagés pour le mécanisme de dissociation sont présentés.

Le montage expérimental (notamment le triplage de fréquence pour la pompe) et les paramètres expérimentaux sont ensuite présentés. Les intensités et les durées des impulsions pompe et sonde sont caractérisées au mieux.

Ensuite, deux expériences pompe-sonde, l'une dans un mélange d'iodométhane et de xénon, l'autre dans l'iodométhane pur sont présentées. Leur interprétation est enfin discutée à l'aide de simulations.

Ces expériences ont permis de mettre en évidence un déclin exponentiel du signal après l'impulsion pompe de temps caractéristique 75 fs et un décalage de 12 fs entre le maximum du signal et celui de la corrélation croisée des impulsions. Ces deux éléments sont la signature de la dynamique de dissociation et permettent d'envisager différents scénarios pour la dissociation. Des pics ATI non attribués, notés  $R$ , apparaissent entre les pics attribués à  $\tilde{X}^2 E_{1/2}$  et  $\tilde{X}^2 E_{3/2}$  dans chaque groupe ATI. Leur origine est également discutée.

Deux scénarios sont ainsi envisagés pour expliquer les dépendances temporelles et en énergie de photon pompe et sonde observées ici. Le premier, impliquant l'absorption d'un seul photon UV, permet d'interpréter les pics  $R$  observés expérimentalement et non attribués comme étant dus à des états électroniques liés entrant en résonance au cours de la dissociation, rappelant des résonances de Freeman et al. (1987) qui seraient alors induites par la dissociation. Identifier ces états résonants serait un ajout important à la compréhension de notre étude. Des premières simulations ont été menées permettant de mettre en évidence des états résonants et leurs effets sur les spectres obtenus (Wurmser, 2021). La

dynamique temporelle correspondant à ce scénario est cependant trop rapide pour être compatible avec les observations. Un autre scénario, impliquant l'absorption de deux photons UV, est alors envisagé et doit être approfondi. Cette absorption permettrait de peupler des états de Rydberg résonants, couplés à un état dissociatif. L'ajustement empirique du poids du canal résonant et de ce couplage permet de bien reproduire la dépendance temporelle observée du signal pompe-sonde. Les pics  $R$  correspondraient alors à une contribution issue d'un état vibrationnel à 9,7 eV (Karlsson et al., 1977). Ces différents scénarios sont encore en cours d'étude.

Nous pouvons comparer notre valeur mesurée pour le temps caractéristique de dissociation à celles rapportées dans la littérature. De nombreuses expérimentations ont été menées sur la dissociation de l'iodométhane induite avec des longueurs d'ondes de pompe proches de 267 nm. Les durées typiques mesurées sont de l'ordre de la centaine de femtosecondes, mais présentent une certaine dispersion, dont la diversité des techniques et conditions expérimentales utilisées est probablement l'origine. La variabilité des conditions expérimentales, en particulier les durées des impulsions, le caractère résonant ou non de l'impulsion sonde, les intensités de pompe et sonde utilisées dans ces études est en effet importante. Ces paramètres expérimentaux différents sont éventuellement à l'origine de différents mécanismes correspondant à l'absorption d'un nombre variable de photons, pouvant exciter des canaux différents d'une expérience à une autre.

En pompant l'iodométhane à 277 nm et en sondant par REMPI (à 304 nm), Zhong et Zewail (1998) mesurent un retard de 125 fs de l'apparition des ions  $I^+$  provenant des fragments d'iode isolés  $I$  et  $I^*$ . En pompant à 267 nm et en sondant également de façon résonante (sonde à 325-334 nm), de Nalda et al. (2008) mesurent des retards d'apparition de fragments de  $\text{CH}_3$  (dont le canal d'ionisation  $I$  ou  $I^*$  est résolu) de 60 à 80 fs. Durá et al. (2009) montrent des retards un peu plus brefs, de 40 à 70 fs entre excitation et apparition des fragments, qui sont cette fois sondés de façon non résonante mais avec une intensité plus élevée afin d'ioniser les fragments. Cette expérience est assez proche de la nôtre (pompe à 267 et sonde à 802 nm, toutes deux de durée 80 fs). Cependant, l'impulsion pompe est dans ce cas plus intense ( $0,1 \text{ TW/cm}^2$ ) afin de déclencher l'ionisation dissociative de la molécule. Cela permet également des transitions à deux voire trois photons et l'excitation résonante des états de Rydberg intermédiaires de l'état neutre. Les durées d'impulsions sont comparable pour la pompe mais un peu plus longue pour la sonde par rapport à notre étude. Dans un régime de forte intensité, il est possible d'aller jusqu'au contrôle de la dissociation, ce qui est montré par Corrales et al. (2014a). L'état  $^3Q_0$  est alors peuplé par une impulsion à 268 nm longue de 100 fs (mais 30 fois plus intense que dans notre étude), affecté par une impulsion de contrôle à 800 nm de 50 fs d'intensité variable (de l'ordre de  $80 \text{ TW/cm}^2$ ) et où les fragments  $\text{CH}_3$  sont sondés à des délais de l'ordre de la picoseconde par REMPI à 335 nm. Cette étude montre qu'il est possible d'induire une intersection conique en présence de l'IR intense, qui se traduit par un contrôle du nombre de fragments émis et de leur vitesse.

Pour approfondir nos études de spectroscopie de dissociation par ATI, plusieurs améliorations expérimentales peuvent être envisagées. Cette expérience a notamment été effectuée avec des impulsions relativement longues (25 fs pour l'IR et  $\sim 100$  fs pour l'UV). L'impulsion UV utilisée lors de nos expérimentations n'était pas comprimée de façon optimale, du fait de la dispersion subie par l'impulsion notamment à travers une fenêtre en UVFS. En ajoutant un compresseur à prismes en sortie du tripleur, il est possible de pré-compenser cette dispersion afin de raccourcir temporellement l'UV, éventuellement proche de sa limite de Fourier, 50 fs. La conception d'un tel compresseur est actuellement à l'étude.

L'accès à des impulsions IR sub-5 fs a été mise en place dernièrement sur SE1 grâce à un dispositif de postcompression à fibre à cœur creux (premier développement par [Nisoli et al. \(1996\)](#), revue récente par [Nagy et al. \(2021\)](#)) qui permet désormais d'obtenir des impulsions de 3,8 fs et 2,6 mJ ([Hergott et al., 2021](#)). A partir de telles impulsions IR post-comprimées, [Galli et al. \(2019\)](#) proposent une génération d'UV de pompe par triplage de fréquence dans une cellule à haute pression et non dans des cristaux, ce qui permet d'obtenir des impulsions de 2 fs. Cela permettrait de sonder des processus plus rapides, comme la relaxation des trous en couche de valence ([Attar et al., 2015](#) ; [Drescher et al., 2016](#)) ou le changement d'énergie des niveaux de cœur ([Brauß et al., 2018](#)) dont les durées typiques sont de moins de 40 fs.

Outre ces améliorations côté source, des améliorations côté détection sont un autre axe de développement de nos dispositifs expérimentaux. La détection dans un VMI, désormais possible sur la ligne SE1 permet ainsi d'accéder aux moments des particules chargées. Cela permettrait de résoudre davantage de canaux d'ionisation ou encore de pouvoir effectuer plus de mesures différentes (photoélectrons ou cations), comme c'est déjà le cas dans la littérature discutée dans le présent chapitre. Ces résultats et les simulations correspondantes font l'objet d'un article en préparation ([Lejman et al., 2022](#)).

---

# Spectroscopie RABBIT pour la caractérisation XUV et l'étude de dynamiques de photoionisation

Dans le chapitre 1, le processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé a été détaillé mais seule l'amplitude spectrale des impulsions générées a été discutée. Il est cependant nécessaire d'accéder à leur phase spectrale pour connaître leur profil temporel.

Caractériser temporellement des impulsions ultrabrèves (sub picosecondes) n'est pas possible avec des systèmes électroniques classiques (photodiodes, caméras, oscilloscopes...). En effet, ces derniers n'ont pas une résolution temporelle suffisante pour suivre les variations d'amplitude du champ électrique associé à ces impulsions.

Afin de caractériser les impulsions en-deçà de cette limite, des techniques optiques ont été développées. Elles se basent sur des interactions non-linéaires dans la matière, généralement dans des cristaux. Les techniques FROG (Kane et Trebino, 1993) et SPIDER (Gallmann et al., 1999) permettent ainsi de caractériser des impulsions laser ayant des durées de quelques femtosecondes. Il n'est cependant pas possible d'utiliser ce genre de technique avec des impulsions XUV, d'intensité beaucoup plus faible et qui seraient absorbées rapidement par les cristaux : d'autres processus non-linéaires doivent être mobilisés.

Dans le cas où le spectre de l'impulsion XUV se comporte comme un peigne de fréquence, (Véniard et al., 1996) proposent de combiner la caractérisation des impulsions XUV seules dans un spectromètre de photoélectrons – qui permet d'obtenir leur amplitude spectrale – à l'interférométrie de photoélectrons en ajoutant le champ laser fondamental à l'XUV lors du processus de photoionisation. Des transitions à deux photons (XUV et IR) sont alors possibles et leurs interférences encodent la phase relative des différents ordres harmoniques. Cet effet non-linéaire peut être utilisé pour réaliser des corrélations croisées XUV-IR.

Cette technique permet de retrouver la phase entre deux harmoniques consécutives et est appliquée pour la première fois par [Paul et al. \(2001\)](#), ce qui a permis de montrer la structure temporelle des impulsions générées par HHG : des trains d'impulsions attosecondes. Cette technique est alors baptisée RABBIT pour *Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photon Transitions* à partir des travaux de [Muller \(2002\)](#).

Dans le cas où la structure spectrale de l'XUV n'est pas un peigne de fréquence, cette méthode n'est plus applicable. Cela est le cas lorsque les conditions de génération ont été adaptées pour générer des impulsions attosecondes isolées et non plus des trains d'impulsions, ce qui permet de connaître parfaitement l'impulsion ayant assuré la photoionisation de la cible. D'autres techniques, appelées *streaking* attoseconde ont été développées en même temps que le RABBIT ([Hentschel et al., 2001](#) ; [Itatani et al., 2002](#) ; [Kienberger et al., 2004](#)). Elles consistent également à mélanger XUV et IR de génération dans un spectromètre de photoélectrons, mais se placent dans des conditions (d'intensité IR, de détection) différentes. Le but n'est plus d'effectuer de l'interférométrie de photoélectrons mais d'imager la distribution de leur impulsion au moment de la photoémission pour différents retards XUV-IR. La variation rapide du champ électrique (en fait du potentiel vecteur) lors d'un demi-cycle de l'impulsion laser de "*streaking*" permet de "balayer" les photoélectrons résultant de l'ionisation par l'impulsion XUV, et ainsi d'en reconstruire le profil temporel.

Tandis que la technique RABBIT permet de retrouver la phase relative des harmoniques à partir de quelques oscillations, la technique FROG-CRAB consiste à scanner l'intégralité de la corrélation croisée XUV/IR ([Mairesse et Quéré, 2005](#)). Le profil temporel de l'XUV peut alors être reconstruit avec un algorithme, dans une démarche analogue à une reconstruction FROG. Cela permet de reconstruire une impulsion générée par HHG quelconque, et en particulier de caractériser des impulsions attosecondes isolées (ou de prendre en compte l'aspect fini des trains d'impulsions).

Le processus RABBIT, tout comme le *streaking*, est cependant plus indirect que les méthodes FROG ou SPIDER. Ce ne sont pas les photons qui sont détectés directement mais des photoélectrons dont la réponse ne dépend pas uniquement de l'excitation XUV, mais aussi de la cible placée dans le spectromètre à photoélectrons, que l'on doit alors choisir avec la réponse spectrale la plus homogène possible sur un intervalle de plusieurs dizaines d'électron-volts.

Cette limitation pour la caractérisation d'impulsions XUV peut être perçue comme une nouvelle manière de sonder la photoémission sur la cible en question et en particulier d'accéder à sa phase. C'est ce qui a été proposé au cours des années 2000 et suivantes, en premier lieu pour caractériser la photoémission dans des solides ([Cavaliere et al., 2007](#) ; [Ossiander et al., 2018](#)), dans des molécules ([Haessler et al., 2009](#) ; [Huppert et al., 2016](#) ; [Beaulieu et al., 2017](#) ; [Vos et al., 2018](#)) et dans des atomes ([Schultze et al., 2010](#) ; [Palatchi et al., 2014](#) ; [Jordan et al., 2017](#)). En particulier, la technique Rainbow RABBIT ([Gruson et al., 2016](#)) permet de reconstruire le profil temporel d'un paquet d'ondes électronique (POE) structuré par des résonances fines spectralement.

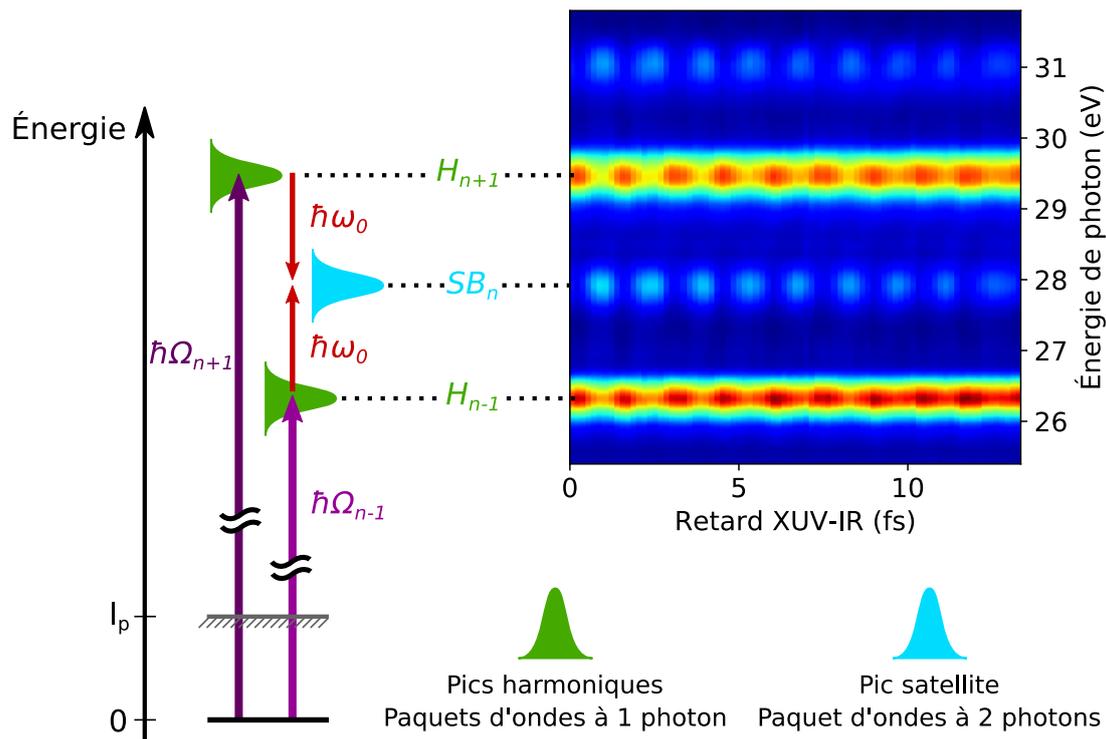


FIGURE 4.1 – Schéma de principe de la technique RABBIT. D'après Platzer (2020).

Dans les travaux présentés dans cette thèse, les harmoniques utilisées ont été générées sous forme de trains d'impulsions attosecondes<sup>1</sup>. La technique RABBIT est alors toute indiquée pour caractériser leur structure temporelle.

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps développer le fonctionnement de la technique RABBIT originelle, qui permet de retrouver la dépendance temporelle des impulsions XUV. Ensuite, nous montrerons comment des phases de diffusion apparaissent lors du processus de photoionisation d'un POE. La technique Rainbow RABBIT, qui permet d'accéder à ces phases, est ensuite détaillée. Enfin, nous montrerons comment le formalisme de l'analyse RABBIT peut être complété pour étudier le cas de la photoémission résolue angulairement. Le but de ce chapitre est en particulier d'introduire les outils déjà connus de la spectroscopie RABBIT pour comprendre les analyses présentées au chapitre 5.

## 4.1 Caractérisation temporelle des impulsions obtenues par HHG

### 4.1.1 Principe de la technique RABBIT

Le principe de cette technique est illustré Figure 4.1. On considère l'ionisation d'un gaz rare à partir de son état fondamental de potentiel d'ionisation  $I_p$  par deux harmoniques consécutives d'énergies de photon respectives  $\hbar\Omega_{n-1} = \hbar(n-1)\omega_0$  et  $\hbar\Omega_{n+1} = \hbar(n+1)\omega_0$ , où  $\omega_0$  est la fréquence de l'IR de génération et où  $n$  est un entier pair.

1. A l'exception des harmoniques générées à deux couleurs présentées au chapitre 1 dont seule l'amplitude spectrale a pu être mesurée : la structure temporelle ne peut alors pas être connue.

Ces harmoniques promeuvent simultanément deux POE dans le continuum, dont les états finaux sont notés respectivement  $H_{n-1}$  et  $H_{n+1}$ .

L'énergie cinétique des photoélectrons formés, peuplant deux bandes harmoniques consécutives, est alors :

$$E(H_{n-1}) = \hbar\Omega_{n-1} - I_p \quad (4.1)$$

$$E(H_{n+1}) = \hbar\Omega_{n+1} - I_p \quad (4.2)$$

Par l'ajout d'une portion du champ IR fondamental, appelé ici champ d'habillage, des transitions à deux photons sont rendues accessibles à ces POE. L'intensité du champ d'habillage est beaucoup plus faible que celle de l'IR employé pour la HHG, ici de l'ordre de  $10^{11}$ - $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> afin d'éviter l'absorption ou l'émission de 2 photons IR ou plus, qui modifieraient la distribution des photoélectrons (Swoboda et al., 2009).

En particulier, l'absorption d'un photon IR pour les POE dans l'état  $H_{n-1}$  et l'émission d'un photon IR pour les POE de l'état  $H_{n+1}$  créent des *répliques* des POE ionisés par les harmoniques. Ces répliques arrivent dans le même état final  $SB_n$ , appelé pic satellite ou plus couramment *sideband* (terme qui sera employé par la suite dans tout ce manuscrit). L'énergie cinétique de cet état est alors

$$E(SB_n) = \hbar\Omega_n - I_p \quad (4.3)$$

Les POE de l'état  $SB_n$  sont ainsi parvenus au même état final à partir du même état initial (le fondamental) tout en étant passés par deux chemins quantiques différents : ils interfèrent.

Lorsque le retard  $\tau$  entre IR d'habillage et train d'impulsions varie, l'intensité de la  $SB_n$  est ainsi modulée. Cette modulation s'écrit comme

$$SB_n = A_n + B_n \cos(2\omega_0\tau - \Delta\phi_n^{\text{XUV}} - \Delta\phi_n^{\text{A}}), \quad (4.4)$$

avec  $A_n$  l'intensité moyenne du pic satellite,  $B_n$  l'amplitude de l'oscillation de pulsation  $2\omega_0$  et  $\tau$  le retard entre les impulsions IR et XUV.  $\Delta\phi_n^{\text{XUV}}$  et  $\Delta\phi_n^{\text{A}}$  sont deux termes de phase.

Le premier s'écrit  $\Delta\phi_n^{\text{XUV}} = \phi_{n+1} - \phi_{n-1}$  est lié à l'impulsion XUV. Il correspond à la différence de phase spectrale entre les harmoniques d'ordres  $n+1$  et  $n-1$ .

Le second,  $\Delta\phi_n^{\text{A}}$  (exposant "A" pour atomique), est lié à l'atome ionisé et correspond à la différence de phase des dipôles de transition à deux photons.

L'ajout de l'IR d'habillage, très peu intense, n'ajoute dans le cas présent aucun photoélectron au continuum et ne permet que de les redistribuer spectralement : par conservation du nombre d'électrons, les bandes harmoniques sont dépeuplées lorsque les *sidebands* sont peuplées. Ainsi, les pics harmoniques  $H_{n-1}$  et  $H_{n+1}$  oscillent également avec le retard  $\tau$ .

La technique RABBIT a été initialement développée pour caractériser des impulsions XUV. Pour ce faire, la contribution atomique  $\Delta\phi_n^{\text{A}}$  (ou du moins sa variation spectrale) est négligée ou calculée théoriquement (Paul et al., 2001). Une fois cette phase mise de côté, il est alors possible de récupérer la phase  $\Delta\phi_n^{\text{XUV}}$  à partir de la phase des oscillations RABBIT.

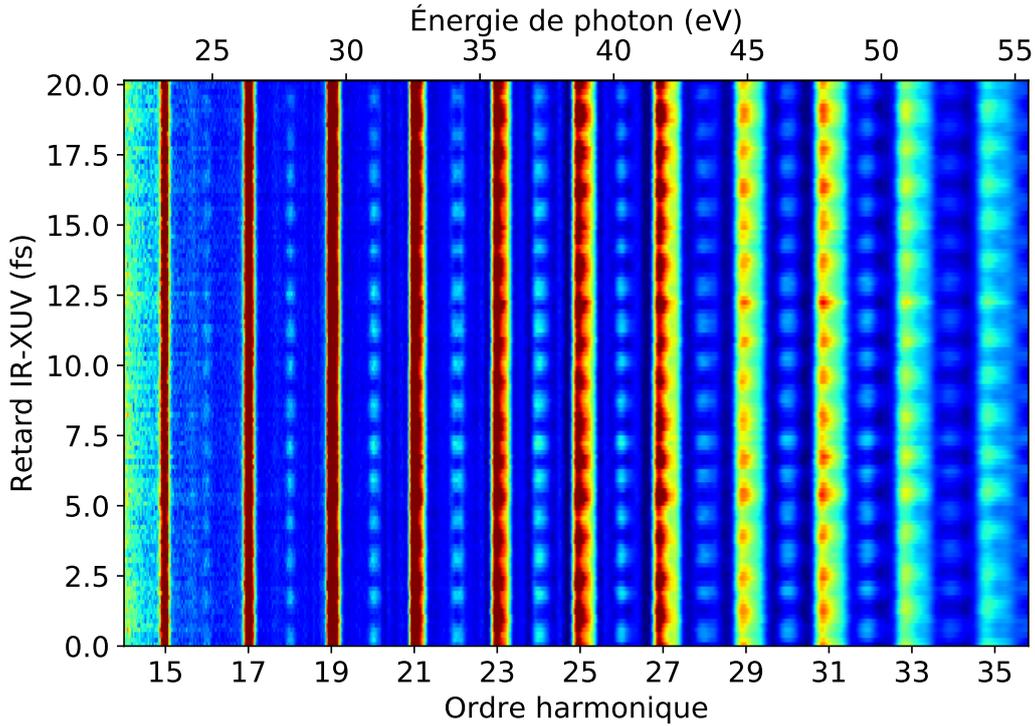


FIGURE 4.2 – Spectrogramme RABBIT obtenu à partir d'harmoniques d'ordre élevé générées dans le néon, filtrées par 200 nm d'aluminium et détectées dans le MBES dans le néon. D'après Platzer (2020).

On peut alors développer la phase de l'oscillation d'une *sideband* donnée, notée  $\phi(\omega)$ , à l'ordre 2 autour de la fréquence  $\omega_0$ . Cela permet notamment d'approcher  $\Delta\phi_n^{\text{XUV}}$  par sa dérivée spectrale multipliée par  $2\omega_0$ . Le développement limité donne :

$$\phi(\omega) = \phi_0 + \phi_1(\omega - \omega_0) + \frac{\phi_2}{2}(\omega - \omega_0)^2, \quad (4.5)$$

avec  $\omega_0$  la pulsation centrale de l'impulsion XUV.  $\phi_0$  correspond à la CEP,  $\phi_1$  correspond à un décalage temporel de l'impulsion (retard de groupe) par rapport à l'impulsion IR qui l'a générée. Enfin,  $\phi_2$  représente la dispersion du retard de groupe, qui correspond dans le domaine temporel à une dérive de fréquence (*chirp*) linéaire de l'impulsion XUV. Cette grandeur permet de quantifier dans quelle mesure les harmoniques sont synchronisées les unes par rapport aux autres : c'est elle qui permet de reconstruire la structure temporelle de l'impulsion XUV, et c'est donc elle que nous voulons déterminer en pratique.

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

$$\frac{\partial\phi}{\partial\omega} = \phi_1 + \phi_2(\omega - \omega_0). \quad (4.6)$$

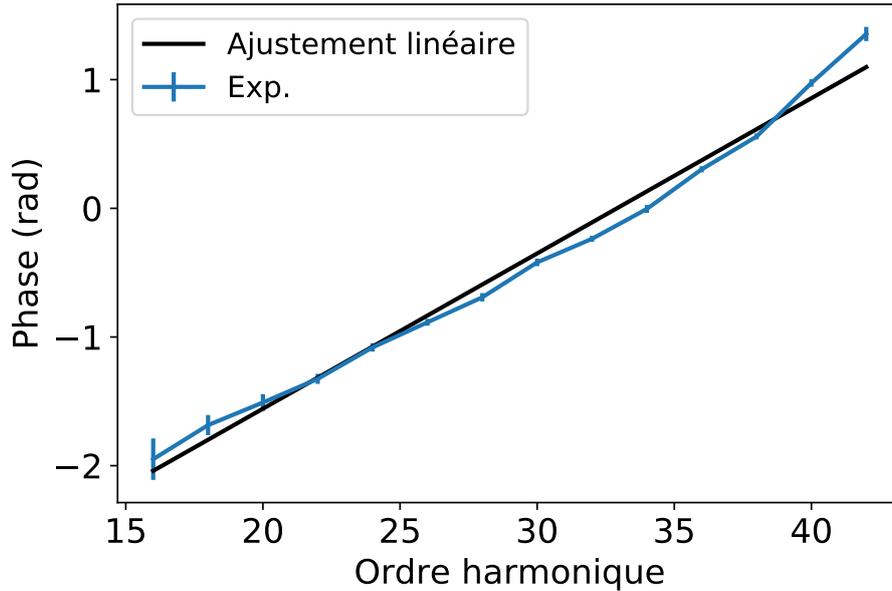


FIGURE 4.3 – Phases des sidebands extraites du spectrogramme de la Figure 4.2 en fonction de l'ordre harmonique et ajustement affine. D'après Platzer (2020).

#### 4.1.2 Exemple de reconstruction du profil temporel d'un train d'impulsions attosecondes

Dans cette section, nous allons expliciter la reconstruction du profil temporel d'un train d'impulsions attosecondes à partir de données expérimentales. Pour ce faire, nous utilisons le spectrogramme RABBIT présenté Figure 4.2. Ces données ont été obtenues à partir d'harmoniques générées et détectées dans le néon, car ce gaz présente une phase atomique faible sur tout le spectre harmonique. Les harmoniques d'ordre 15 à 35 sont alors détectées dans le MBES.

La phase des oscillations d'une *sideband* donnée est extraite en intégrant le signal spectralement sur sa largeur à mi-hauteur puis en y appliquant une transformée de Fourier. Un pic d'oscillation à  $2\omega_0$  est alors identifié et l'amplitude ainsi que la phase associées à cette fréquence permettent de retrouver les paramètres présentés dans l'équation (4.4), c'est-à-dire l'amplitude d'oscillation  $B_n$  et la phase  $\Delta\phi_n^{XUV} + \Delta\phi_n^A$  (ainsi que l'amplitude  $A_n$  correspondant à l'amplitude à  $0\omega_0$ ).

La dépendance spectrale des phases extraites du spectrogramme de la Figure 4.2 est représentée Figure 4.3. Elle est linéaire et valide l'hypothèse d'une évaluation quadratique de  $\phi(t)$ . La pente, extraite grâce à un ajustement linéaire, est de 0,12 rad par ordre harmonique soit  $d\phi = 0,24$  rad entre deux harmoniques consécutives, ce qui correspond à un délai de  $\delta t_{HH} = d\phi/2\omega_0 = 51$  as entre deux harmoniques consécutives ou encore à  $\phi_2 = +0,011$  fs<sup>2</sup>. Cette valeur est similaire aux données de Mairesse et al. (2003) (figure 1), bien que la présence d'un filtre aluminium dans notre cas (introduisant une dispersion négative (RefractiveIndex.info)) aurait pu contribuer à réduire  $\delta t_{HH}$  par rapport à ces données (López-Martens et al., 2005). Cette dérive de fréquence attoseconde est appelée *atto-chirp*.

La grandeur  $\phi_1$  ayant été définie comme le retard de groupe des harmoniques par rapport à l'IR de génération, elle n'est pas accessible sans une mesure interférométrique avec ce dernier. Il manque en effet une référence de phase absolue, autrement dit l'ordonnée à l'origine du graphe 4.2 est arbitrairement fixée. En ôtant le filtre aluminium et en ajoutant l'IR de génération dans le MBES, il est possible de trouver cette information. L'ajout de l'IR de génération produit en effet une oscillation supplémentaire à  $\omega_0$  dans le signal des *sidebands* dont la phase associée est la référence manquante.  $\phi_1$  n'est qu'un retard de groupe et ne représente qu'une translation dans le temps : elle n'a pas d'impact sur la structure temporelle du train d'impulsions. Une autre façon consiste à faire passer l'IR d'habillage dans le milieu de génération et ainsi de moduler à  $\omega_0$  l'efficacité de génération harmonique (Dinu et al., 2003 ; Mairesse et al., 2003).

Connaître  $\phi_2$  est ainsi suffisant pour reconstruire la structure temporelle du train d'impulsions attosecondes, qui est présenté dans la Figure 4.4. A partir des phases et de l'amplitude de chaque harmonique (Figure 4.4 (a)), on peut retrouver le profil temporel du train d'impulsion avec une transformée de Fourier inverse (Figure 4.4 (b)). Les intensités des pics harmoniques sont modélisées en supposant un plateau constant et une énergie de coupure à l'harmonique 29, ce qui correspond aux conditions expérimentales.

L'analyse RABBIT permet ainsi de reconstruire les trains d'impulsions attosecondes, à une approximation près. La réduction du contenu spectral de chaque harmonique à un unique point revient à les considérer comme infiniment fines, autrement dit que le train d'impulsions est infini dans le temps. En conséquence, les impulsions temporelles reconstruites sont toutes identiques et leur profil correspond à celui d'une impulsion moyenne au sein du train. Expérimentalement, cette approximation est valide lorsque l'on scanne le retard IR-XUV sur une plage très inférieure à l'enveloppe de l'impulsion XUV (ou en pratique de sa corrélation croisée avec l'impulsion IR).

Une autre limitation à cette technique est la largeur spectrale de l'IR d'habillage. Considérer que les répliques des POE créées par l'absorption d'un photon XUV leur sont identiques est une approximation, qui revient à considérer que la largeur spectrale du photon IR est infiniment étroite. Expérimentalement, ce n'est cependant pas le cas. L'impulsion d'habillage présente en effet une largeur spectrale de quelques dizaines de nm et donc une durée relativement courte (de 25 fs dans notre cas). Ceci fait apparaître des "effets d'impulsion finie" (*finite pulse effects*) mis en évidence par Jiménez-Galán et al. (2016) et Busto et al. (2018).

### 4.1.3 Conclusion

Nous avons montré dans cette section que l'analyse RABBIT permettait la reconstruction de l'impulsion moyenne du train d'impulsion.

Cette technique nécessite également une excellente stabilité des pointés des faisceaux IR et XUV, ainsi qu'un contrôle nanométrique de leur retard relatif. Les limitations expérimentales de cette technique sont notamment détaillées dans Isinger et al. (2019). L'un

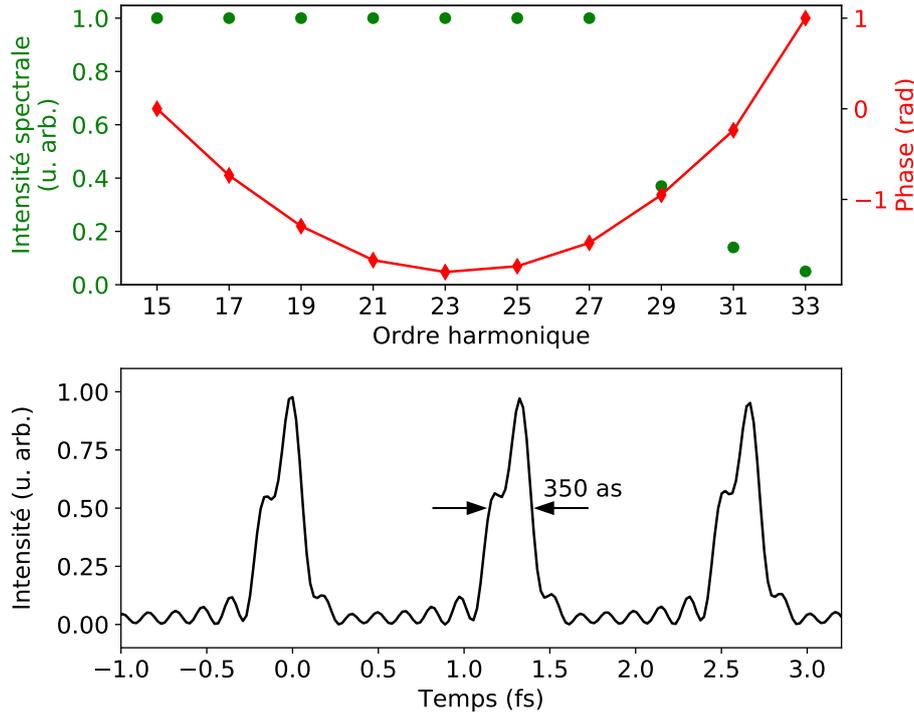


FIGURE 4.4 – (a) Intensités modèles utilisées pour la reconstruction temporelle (points verts) et phases extraites du spectrogramme de la Figure 4.2 (losanges rouges) et (b) Reconstruction temporelle du train d'impulsions attosecondes. Les impulsions sont séparées d'une demi-période laser, soit 1,3 fs et sont larges de 350 as. D'après Platzer (2020).

des aspects les plus problématiques est relié à l'instabilité de l'interféromètre qui conduit à des variations de retard. Celle-ci peut être améliorée en installant une boucle de rétroaction, ce qui est le cas dans de nombreuses salles expérimentales.

D'autres paramètres s'avèrent également cruciaux, pour retrouver la structure temporelle de l'impulsion, en particulier les distributions spatiale et temporelle des impulsions XUV, qui s'avèrent être couplées (Bourassin-Bouchet et al., 2013 ; Wikmark et al., 2019) et dont le front d'onde doit correspondre au mieux avec celui de l'IR d'habillage (López-Martens et al., 2005).

## 4.2 Dynamique de photoionisation

Dans cette partie, nous allons mettre en évidence l'origine de la phase de diffusion mesurée lors de la photoionisation d'atomes ou de molécules. La description des aspects dynamiques de la photoionisation nécessite de poser l'équation de Schrödinger dépendante du temps (en anglais *Time-Dependent Schrödinger Equation*, abrégé en TDSE) et de la résoudre. On considère ainsi un paquet d'ondes électronique diffusant dans le continuum (d'énergie  $E > 0$ ), décrit comme une somme d'ondes monochromatiques :

$$\Psi(t, r) = \int_0^{+\infty} a(E)\psi(E, r)e^{-iEt/\hbar} dE \quad (4.7)$$

où  $a(E)$  est l'amplitude associée à l'énergie  $E$ .

Dans cette section, les éléments permettant de comprendre la résolution de la TDSE dans le cas d'un potentiel central et l'apparition d'une phase de diffusion et son interprétation physique dans un tel cas seront développés. L'origine de la phase de diffusion et son interprétation physique sera ensuite discutée. Une résolution complète est proposée par [Friedrich \(1991\)](#), dont les notations sont par ailleurs reprises dans cette section.

### 4.2.1 Diffusion électronique sur un potentiel central

On considère le cas d'un paquet d'ondes électronique sous l'influence d'un un potentiel  $V$  stationnaire (atomique ou moléculaire) et central (l'interaction dépend uniquement de la distance  $r$  entre le paquet d'ondes et le centre diffusant). La fonction  $\Psi$ , dont les coordonnées sphériques  $(r, \theta, \phi)$  sont définies dans le référentiel du centre de masse du système (POE + centre diffusant), ici identifié au cœur ionique, est solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right] \Psi(t, r, \theta, \phi) \quad (4.8)$$

Les états  $\psi^E(r, \theta, \phi)$  décrivant le POE sont alors solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\underbrace{[\hat{H}_0 + V]}_{\hat{H}} \psi^E(r, \theta, \phi) = E \psi^E(r, \theta, \phi) \quad (4.9)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right] \psi^E(r, \theta, \phi) = E \psi^E(r, \theta, \phi) \quad (4.10)$$

en notant  $\mu$  la masse réduite du système, dans ce cas presque égale à la masse de l'électron. On peut exprimer le Laplacien en fonction de l'opérateur moment angulaire  $\hat{L}^2$  tel que

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \quad (4.11)$$

en rappelant l'expression du moment angulaire

$$\hat{L}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (4.12)$$

de sorte que la dépendance radiale soit exprimée indépendamment de la dépendance angulaire dans l'équation aux valeurs propres (4.10), qui devient alors

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 + V(r) \right] \psi^E(r, \theta, \phi) = E \psi^E(r, \theta, \phi) \quad (4.13)$$

Cette expression permet de noter que la dépendance angulaire est entièrement contenue dans le terme en  $\hat{L}^2$ , qui commute avec  $\hat{H}$  et avec  $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ . Ainsi, on peut chercher les solutions de (4.13) sous la forme de fonctions propres communes aux trois observables

$\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  et  $L_z$ , c'est-à-dire

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

avec les harmoniques sphériques  $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ . Les fonctions d'onde correspondantes  $\psi$  sont appelées ondes partielles.

Ainsi, l'équation de Schrödinger peut être réduite à l'équation radiale

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r)\right)R(r) = ER(r) \quad (4.14)$$

Le traitement pour résoudre l'équation de Schrödinger radiale (4.14) dépend de l'influence du potentiel  $V(r)$  considéré. Plusieurs cas sont à distinguer, qui seront traités dans les parties suivantes.

#### 4.2.1.1 Ondes sphériques libres

On considère en premier lieu le cas où le potentiel  $V$  est nul et où l'on se place à grande distance  $r$ . L'influence de  $V(r)$  sera négligeable donc les solutions de l'équation (4.13) correspondront aux ondes sphériques libres, qui sont les valeurs propres du hamiltonien  $\hat{H}_0$  et dont l'expression est  $\psi_0(r, \theta, \phi) = R_0(r)Y_\ell^m(\theta, \phi)$ .

On peut montrer (Cohen-Tannoudji et al. (1973) Chapitre VIII) que les solutions de 4.13 sont de la forme

$$\psi_{k,\ell,m}^{(0)}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} j_\ell(kr) Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (4.15)$$

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

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

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

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

et  $j_\ell$  une fonction de Bessel sphérique définie par

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

Le comportement asymptotique de la fonction d'onde à longue distance du centre diffusant correspond ainsi à celui des fonctions de Bessel sphériques. On peut montrer que cela correspond à

$$\psi_{k,\ell,m}^{(0)}(r \rightarrow +\infty, \theta, \phi) \sim \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} Y_\ell^m(\theta, \phi) \frac{\sin(kr - \ell\pi/2)}{kr} \quad (4.16)$$

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

$$\psi_{k,\ell,m}^{(0)}(r \rightarrow +\infty, \theta, \phi) \sim -\sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} Y_\ell^m(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr} e^{i\ell\frac{\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-i\ell\frac{\pi}{2}}}{2ikr} \quad (4.17)$$

Pour  $r \rightarrow +\infty$ ,  $\psi_{k,\ell,m}^{(0)}$  est donc la superposition d'une onde sphérique entrante  $e^{-ikr}/r$  et d'une onde sphérique sortante  $e^{+ikr}/r$  dont la phase relative est  $\ell\pi$ . Cette phase est alors indépendante de l'énergie.

#### 4.2.1.2 Ondes partielles

On se place maintenant dans le cas où le potentiel n'est pas négligeable. On considère le cas d'un potentiel à courte portée, c'est-à-dire qu'il disparaît plus vite que  $\propto 1/r$  (cas coulombien) et que nous le considérons à faible  $r$ .<sup>2</sup>

On pose  $R(r) = \frac{1}{r}u(r)$ . L'équation (4.14) devient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r)\right]u(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} u(r) \quad (4.18)$$

à laquelle on ajoute la condition initiale  $u(r=0) = 0$ .

A grande distance,  $V(r)$  et le terme en  $\propto 1/r^2$  deviennent négligeables et (4.18) devient

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + k^2 u(r) \simeq 0 \quad (4.19)$$

dont la solution générale est de la forme

$$u(r \rightarrow +\infty) \sim a_1 \cos(kr) + a_2 \sin(kr)$$

Le potentiel  $V$  étant réel, on peut trouver des solutions  $u$  réelles et normalisées à 1 sur  $\mathbb{R}$ . On peut alors réécrire

$$u(r \rightarrow +\infty) \sim \sqrt{a_1^2 + a_2^2} (\sin \beta_\ell \cos(kr) + \cos \beta_\ell \sin(kr)) \quad (4.20)$$

Avec  $\sin \beta_\ell = \frac{a_1}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2}}$  et  $\cos \beta_\ell = \frac{a_2}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2}}$ , soit

$$u(r \rightarrow +\infty) \sim \sin(kr - \beta_\ell) \quad (4.21)$$

La phase de diffusion  $\beta_\ell$  est déterminée par continuité de la solution de (4.18). Dans le cas d'un potentiel  $V$  identiquement nul (cas du potentiel à grande distance), la phase est égale à  $\ell\pi/2$ . On peut alors choisir cette valeur comme référence en définissant le déphasage  $\delta_{E,\ell}$  tel que :

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

$\delta_{E,\ell}$  dépend de  $\ell$  et de  $k$ , c'est-à-dire du moment angulaire et de l'énergie. En injectant l'expression précédente de  $u$  dans l'expression générale de la fonction d'onde, et en multipliant par  $e^{i\delta_{E,\ell}}$  on obtient l'expression asymptotique de l'onde partielle

$\psi_{k,\ell,m}(r \rightarrow +\infty, \theta, \phi)$  :

---

2. Le cas particulier Coulombien, pour lequel le potentiel  $V(r)$  est ressenti même à  $r \rightarrow +\infty$ , n'est pas traité ici (on pourra consulter [Friedrich \(1991\)](#), partie 1.3.2 pour un traitement plus complet).

$$\psi_{k,\ell,m}(r \rightarrow +\infty, \theta, \phi) \sim -Y_\ell^m(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr} e^{i\ell\frac{\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-i\ell\frac{\pi}{2}} e^{2i\delta_{E,\ell}}}{2ikr} \quad (4.22)$$

qui peut également être interprétée comme la somme de deux ondes sphériques. La première, en  $e^{-ikr}/r$  correspond à une particule libre et peut être baptisée onde incidente sur le potentiel central. La seconde en  $e^{+ikr}/r$  est déphasée de  $\ell\pi + 2\delta_{E,\ell}$  par rapport à la première; elle correspond à la partie de l'onde incidente ayant diffusé sur le potentiel  $V$  et devenant une onde dite sortante. La quantité de phase  $2\delta_{E,\ell}$  accumulée lors de son interaction avec le potentiel est ainsi définie relativement à la phase qu'aurait cette même onde sortante en présence d'un potentiel nul (qui serait alors une onde sphérique en  $e^{+ikr}/r$  de phase  $\ell\pi$ ).

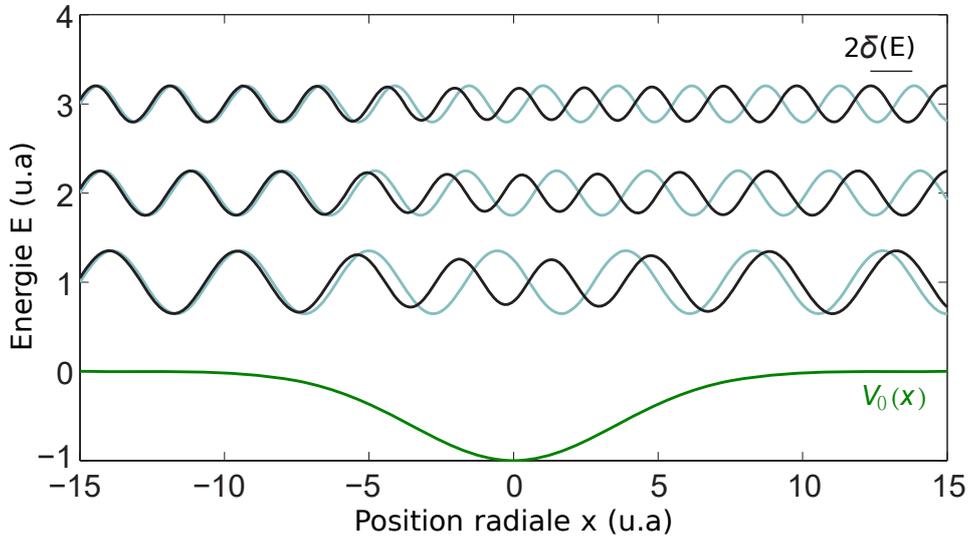


FIGURE 4.5 – Représentation 2D de l'effet d'un potentiel attracteur  $V_0(x)$  sur la diffusion d'un POE. Les solutions réelles à la TDSE obtenues grâce à l'approximation BKW (en noir) sont comparées aux états de l'électron libre (en bleu) pour trois énergies ( $E = 1, 2$  et  $3$  u.a.) Les phases sont perturbées au niveau du puits de potentiel; cette perturbation s'accumule au cours de la propagation. D'après *Dahlström et al. (2013)*.

On peut se faire une idée de l'origine de la dépendance spectrale de  $\delta_{E,\ell}$  de la façon suivante, en faisant l'approximation semi-classique de Brillouin-Kramers-Wentzel (BKW). Celle-ci suppose que, dans le cas d'un potentiel  $V(r)$  faible, la quantité de mouvement locale de l'électron,  $p(r) = \hbar \partial \psi / \partial r$ , varie lentement. Dès lors, l'équation de Schrödinger (4.14) se simplifie en

$$-\frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e[E - V(r)]} \psi \quad (4.23)$$

dont les solutions sont de la forme

$$\psi_{k,\ell,m} \propto \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \exp\left[\pm \frac{i}{\hbar} \int_{r_0}^r dr' p(r')\right] \quad (4.24)$$

Avec  $r_0$  la position initiale où l'électron libre commence à diffuser. La solution comportant un - dans l'exponentielle correspond au cas d'une onde incidente sur le potentiel, et celle avec un + à une onde sortante. Des solutions à l'équation pour trois énergies de photoélectrons sont montrées Figure 4.5.

Plus généralement, la quantité  $2\delta_{E,\ell}$  contient l'information sur tout le processus de diffusion et permet notamment de déterminer la section efficace de diffusion d'un atome pour l'orbitale  $\ell$  (Cohen-Tannoudji et al., 1973).

### 4.2.2 Délais de Wigner

On considère maintenant un POE diffusant sur un potentiel ionique  $V(r)$ , comparé à un POE de référence libre ( $V = 0$ ). Ces deux paquets sont des ondes sphériques, déphasées de la quantité  $2\delta_{E,\ell}$  dépendante de l'énergie. On peut définir un délai de groupe du paquet d'ondes diffusé par rapport au paquet d'ondes électronique libre comme

$$\tau_W = 2\hbar \frac{d\delta_{E,\ell}}{dE} \quad (4.25)$$

Ce délai de groupe est appelé délai de Wigner (ou plus rarement délai d'Eisenbud-Wigner-Smith), d'après les physiciens Eisenbud (1948), Wigner (1955) et Smith (1960) ayant mis en évidence le lien entre phases de diffusion et délais de diffusion.

Ce délai de groupe peut en effet être interprété comme le délai de diffusion d'une onde incidente par le potentiel ionique sous un certain nombre de conditions. Il est nécessaire pour que cette dérivation ait un sens temporel :

- que la section efficace soit relativement constante sur la gamme d'énergie considérée, ce qui est en particulier faux à proximité de résonances
- que le POE considéré ne comporte qu'une seule composante orbitale  $\ell$  (ou une composante dominante) car le déphasage  $\delta_{E,\ell}$  dépend du moment angulaire orbital.

Dans le cas de la photoionisation, le POE diffusé ne ressent que la moitié du potentiel  $V(r)$  (sa distance radiale  $r$  varie de 0 à  $+\infty$  et non de  $-\infty$  à  $+\infty$ ). La phase de diffusion n'est alors que de  $\delta_{E,\ell}$ .

#### Cas non résonant

Il est possible de définir un délai de photoionisation, qui correspond alors à la moitié du délai de Wigner défini dans l'équation (4.25). Ces délais sont du même ordre de grandeur que celui de l'interaction avec le potentiel, que l'on peut évaluer dans le cas du modèle de Bohr de l'atome en divisant le rayon de Bohr,  $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$ , par la vitesse de l'électron  $v_e = \sqrt{m_e/2E}$  définie à partir de son énergie cinétique  $E$ . Dans le cas d'un électron d'énergie cinétique 1 eV, ce temps est de l'ordre de la centaine d'attosecondes.

## Cas résonant

En présence d'une résonance ou si de nombreuses orbitales contribuent au POE, on ne peut plus considérer la phase de diffusion comme un retard de groupe unique. Elle encode alors les dynamiques électroniques induites par la photoionisation résonante. C'est notamment le cas dans l'étude menée dans l'hélium au sein de la *sideband* 16 présentée au chapitre 5.

## 4.3 Accès à la dynamique de photoionisation

Dans cette section, nous allons montrer comment la technique RABBIT peut être utilisée afin de caractériser la dynamique de photoionisation d'une cible à partir de son spectre de photoélectron résultant de l'excitation à plusieurs couleurs.

### 4.3.1 Délais de photoionisation

Nous avons vu dans la section 4.1 que la modulation des *sidebands* (équation 4.4) encode deux termes de phase :  $-\Delta\phi_n^{\text{XUV}}$ , relié à la différence de phase entre les harmoniques, et  $-\Delta\phi_n^{\text{A}}$ , lié au processus de photoionisation, que nous avons mis de côté précédemment.

Le terme  $\Delta\phi_n^{\text{A}}$  correspond à la différence de phase des dipôles de transition à deux photons et peut être approximé par la somme de deux contributions (Klunder et al., 2011) :

$$\Delta\phi_n^{\text{A}} \sim \Delta\eta_n + \Delta\phi_n^{\text{CC}}. \quad (4.26)$$

La quantité  $\Delta\eta_n = \eta_{n+1} - \eta_{n-1}$  est la différence de phase de diffusion accumulée par le paquet d'ondes électronique suite à l'ionisation par l'impulsion XUV puis diffusion sur le potentiel créé par l'ion parent, décrite dans la partie 4.2.1.  $\Delta\phi_n^{\text{CC}} = \phi_{n+1}^{\text{CC}} - \phi_{n-1}^{\text{CC}}$  est une phase supplémentaire introduite par l'ajout du champ d'habillage, responsable de transitions continuum-continuum. Cette phase est universelle et ne dépend pas de l'atome ionisé (Dahlström et al., 2013).

Pour accéder à ces termes, on doit s'affranchir de la contribution  $\Delta\phi_n^{\text{XUV}}$ . Il est possible de caractériser les impulsions attosecondes dans un gaz dont la réponse spectrale est constante et bien connue, comme le néon, afin de déterminer cette contribution avant d'utiliser ces mêmes impulsions sur le gaz d'intérêt. Il est également possible de mélanger gaz de référence et gaz cible dans le spectromètre à électrons (Sabbar et al., 2015) ou de mesurer des différences de phases entre sous-couches d'un même gaz (Isinger et al., 2017 ; Alexandridi et al., 2021) : la référence est alors interne et permet de se débarrasser exactement de la contribution des harmoniques.

Dans le cas où le gaz cible ne présente pas de résonance fine, les déphasages  $\Delta\eta_n$  et  $\Delta\phi_n^{\text{CC}}$  peuvent ensuite être convertis en retards de groupe en les divisant par  $2\omega_0$ . Ainsi on note  $\tau_n^{\text{A}} = \Delta\phi_n^{\text{A}}/2\omega_0$ ,  $\tau_n^{\text{CC}} = \Delta\phi_n^{\text{CC}}/2\omega_0$  et on appelle délai de Wigner, délai de diffusion ou encore délai de photoionisation la quantité  $\tau_n^{\text{W}} = \Delta\eta_n/2\omega_0$ .

### 4.3.2 Dynamiques à proximité de résonances et Rainbow RABBIT

Dans le cas d'une résonance fine (quelques meV à dizaines de meV) par rapport à la largeur spectrale des harmoniques (quelques centaines de meV), la quantité  $\Delta\phi_n^A$  encodée dans les *sidebands* adjacentes à ces harmoniques n'est pas constante en leur sein. Dans le cas d'impulsions harmoniques larges spectralement, intégrer ces bandes sur leur largeur à mi-hauteur ne permet pas de rendre compte de ces variations : deux techniques ont été développées pour dépasser cette limitation.

La première consiste à réduire la largeur spectrale du laser IR et de varier sa longueur d'onde centrale, et donc celle des pics harmoniques pour exciter l'atome avec différentes fréquences proches de la fréquence résonante. Une trace RABBIT est mesurée à chacune de ces longueurs d'onde centrales, puis les phases ainsi extraites sont rassemblées et restituent l'excursion de la phase atomique à l'intérieur de la résonance. Cette méthode a notamment permis l'étude de la résonance  $1s3p$  de l'hélium (Swoboda et al., 2010), de la résonance  $3s^{-1}4p$  de l'argon (Kotur et al., 2016) ou encore les résonances  $2s^{-1}3p$ ,  $2s^{-1}4p$  et  $2s^{-1}4s$  du néon (Barreau et al., 2019).

La seconde technique, appelée Rainbow RABBIT, consiste à appliquer l'analyse des modulations pour chaque point en énergie à l'intérieur des pics au lieu de les intégrer sur quelques centaines de meV. Cette technique a été développée par Gruson et al. (2016) pour étudier la résonance  $2s2p$  de l'hélium. Elle est décrite de façon détaillée dans la partie *Supplementary Material* de cet article et dans les thèses de Lou Barreau (2017) et Christina Alexandridi (2018). Ces mesures sont exigeantes expérimentalement, puisqu'elles nécessitent un bon rapport signal/bruit pour pouvoir extraire de façon fiables les amplitudes et phases à  $2\omega_0$  à chaque point en énergie. La résolution spectrale peut être limitée par le spectromètre à photoélectrons (Gruson et al., 2016) ou par la largeur spectrale du laser d'habillage (Busto et al., 2018).

## 4.4 Accès à la phase et au module d'un POE résonant à partir de Rainbow RABBIT

Reprenons le cas étudié au chapitre 5, à savoir la résonance  $1s3p$  de l'hélium située à l'énergie sous le seuil 23,09 eV (le seuil d'ionisation de l'hélium est situé à 24,58 eV). Cette résonance est peuplée par la 15<sup>ème</sup> harmonique de l'IR à 800 nm (notée H15), puis l'IR d'habillage crée un le POE dans le continuum au sein de la *sideband* 16 (SB16). Il s'agit du paquet d'ondes dont nous souhaitons retrouver la dynamique, noté (H15+1). Il interfère dans la SB16 avec le POE excité par l'harmonique 17 (H17) ayant émis un photon IR, qui constitue un chemin de référence noté (H17-1). Pour accéder au module et à la phase de l'amplitude de transition du POE correspondant au chemin (H15+1), un certain nombre d'approximations, déjà utilisées dans Gruson et al. (2016), sont nécessaires. Ces approximations sont détaillées ici; les données correspondantes sont présentées dans le chapitre 5.

Le signal oscillant au niveau de la SB16 s'écrit alors :

$$S_{16}(\tau, E) = |\mathcal{A}_{15+1}(E)|^2 + |\mathcal{A}_{17-1}(E)|^2 + 2|\mathcal{A}_{15+1}(E)||\mathcal{A}_{17-1}(E)| \cos[2\omega_0\tau - \Delta\chi_{16}(E)] \quad (4.27)$$

où  $\tau$  est le délai IR-XUV,  $|\mathcal{A}_{15+1}(E)|$  et  $|\mathcal{A}_{17-1}(E)|$  sont respectivement les amplitudes de transition dépendantes de l'énergie du POE (H15+1) et du POE (H17-1) et  $\Delta\chi_{16}(E)$  est leur phase relative.

### Phase de la transition (15+1)

La phase  $\Delta\chi_{16}(E)$  s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta\chi_{16}(E) &= \Delta\phi_{16}^{\text{XUV}}(E) + \Delta\phi_{16}^A(E) \\ &= \phi_{17}(E) - \phi_{15}(E) + \phi_{17}^A(E) - \phi_{15}^A(E).\end{aligned}\quad (4.28)$$

La phase associée à la dynamique électronique du chemin résonant est à 2 photons est  $\phi_{15}^A(E)$  qui varie rapidement avec  $E$  dans la *sideband*. Pour pouvoir extraire cette quantité à partir de  $\Delta\chi_{16}(E)$ , plusieurs approximations sont effectuées.

- Les phases harmoniques  $\phi_{15}(E)$  et  $\phi_{17}(E)$  ont la même dépendance spectrale : ainsi  $\phi_{17}(E) - \phi_{15}(E)$  est considérée comme constante spectralement.
- La dépendance spectrale de la phase issue du chemin de référence,  $\phi_{17}^A$ , est négligeable devant celle du chemin résonant  $\phi_{15}^A$ , très perturbée.

Dès lors, on obtient

$$\Delta\chi_{16}(E) = -\phi_{15}^A(E) + C \quad (4.29)$$

où  $C$  est constante.

### Module de la transition (15+1)

En théorie, l'équation (4.27) permet de retrouver directement le module de la transition résonante,  $|\mathcal{A}_{15+1}(E)|$  en considérant la composante continue de la SB16 ainsi que son amplitude à la fréquence  $2\omega_0$ . Cependant, un signal parasite peut être présent expérimentalement et ne pas permettre de retrouver la composante continue de façon fiable. Plusieurs approximations permettent de retrouver le module de façon plus indirecte. Dans l'étude menée au chapitre 5, on suppose que le POE non résonant peut être extrait soit de la *sideband* voisine SB 18 (non-résonante), soit de cette même SB16 mais mesurée dans un gaz non résonant, comme l'argon. On a ainsi directement accès à  $|\mathcal{A}_{15+1}(E)|$ .

### Conclusion

Ces approximations permettent ainsi d'accéder à la dépendance spectrale de la phase et du module de l'élément de matrice de transition à deux photons. Par transformée de Fourier, il est alors possible de reconstruire la dépendance temporelle du paquet d'ondes électronique résonant.

Les limitations à la technique RABBIT (stabilité de l'interféromètre, focalisation des harmoniques...) sont autant de limitations pour la technique Rainbow RABBIT.

## 4.5 Spectroscopie attoseconde résolue angulairement

Les délais discutés jusqu'à présent étaient intégrés angulairement, c'est-à-dire que l'aspect vectoriel de la vitesse initiale des photoélectrons (ou l'angle d'émission des électrons par rapport à la polarisation du laser) n'était pas pris en compte. La prise en compte de cette dimension supplémentaire est le fruit de développements relativement récents et nécessite d'introduire des outils d'analyse supplémentaires.

Les premières mesures de type RABBIT incluant la résolution angulaire ont été menées très tôt après la mise en œuvre de cette technique (Aseyev et al., 2003) et avaient pour but de caractériser les trains d'impulsion. Ce n'est que depuis 2016 que des mesures RABBIT ont été effectuées dans des COLTRIMS ou des VMI dans le but de sonder le processus de photoionisation lui-même. Ces recherches suscitent un intérêt grandissant et sont en plein développement, tant sur les aspects expérimentaux que théoriques.

Une revue détaillée est présentée au chapitre 5, mais on peut notamment citer les travaux de Heuser et al. (2016), qui ont proposé les premières mesures RABBIT résolues angulairement et ont mesuré des délais de photoionisation de l'hélium avec un COLTRIMS. Ces résultats nous ont servi de référence pour nos propres travaux. Joseph et al. (2020) ont détaillé la projection des oscillations RABBIT sur la base des polynômes de Legendre (déjà utilisée par Aseyev et al. (2003)) pour remonter à la dépendance angulaire des délais de photoionisation. Nos travaux reprennent cette méthodologie; les notations choisies ici sont proches de celles de leur article.

Dans le cas de la photoémission d'un atome au potentiel isotrope, ionisé par des impulsions linéairement polarisées, la distribution angulaire est indépendante de l'angle azimutal  $\varphi$ .

Dans ce cas, l'intensité du signal est une fonction qui dépend de trois paramètres :  $E$ , l'énergie du photoélectron,  $\theta$ , l'angle d'émission du photoélectron par rapport à la polarisation de l'impulsion laser et  $\tau$  le délai entre l'impulsion XUV et l'impulsion IR :

$$I(E, \theta, \tau) = A(E, \theta) + B(E, \theta) \cos[2\omega_0\tau - C(E, \theta)] \quad (4.30)$$

où  $A(E, \theta)$ ,  $B(E, \theta)$  et  $C(E, \theta)$  sont respectivement la valeur moyenne, l'amplitude et la phase d'oscillation à  $2\omega_0$  du signal mesuré en fonction du délai  $\tau$  à l'énergie  $E$  et à l'angle  $\theta$ .

Le but de cette méthode, appelée méthode analytique, est d'accéder à une formule explicite pour  $B(E, \theta)$  et  $C(E, \theta)$ . Ces deux quantités encodent la diffusion du POE et ainsi sa dynamique et peuvent être extraites à partir des images enregistrées à différents délais.

Ce signal peut être projeté sur la base des polynômes de Legendre notés  $P_l(\cos \theta)$  tel que

$$I(E, \theta, \tau) = \sum_{l=0}^N h_l(E, \tau) P_l(\cos \theta). \quad (4.31)$$

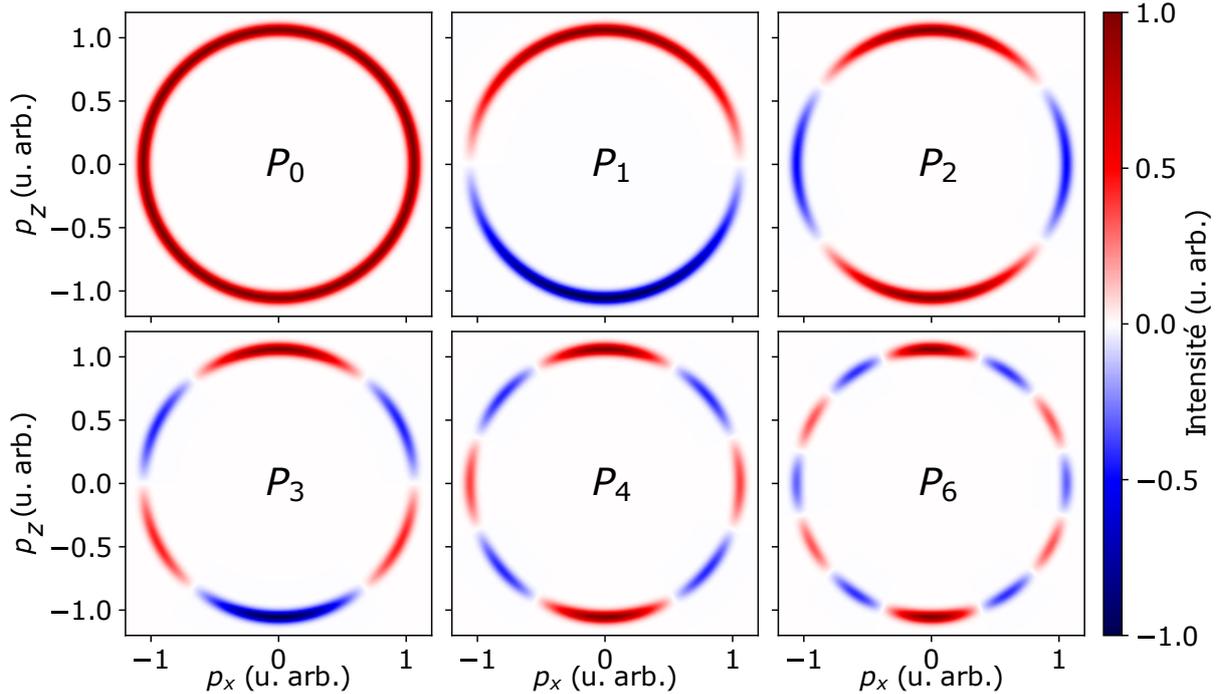


FIGURE 4.6 – Quelques polynômes de Legendre sous la forme  $P_l(\cos \theta)$ . L'angle  $\theta$  est défini par rapport à la verticale (axe  $z$ ). D'après [Platzer \(2020\)](#).

Cette base de polynôme est parfaitement adaptée à la description de la distribution angulaire de photoélectron. En effet, le nombre de photons absorbés, qui détermine les moments angulaires finaux, peut être relié à la distribution angulaire obtenue : l'absorption de  $N$  photons conduit à une distribution qui dépendra des polynômes  $P_0$  à  $P_{2N}$  ([Lambropoulos, 1976](#)).

La transformation d'Abel ([Harrison et al., 2018](#)) appliquée à chaque image issue d'un VMI pour pouvoir retrouver les informations spatiales est exprimée sur la base des polynômes de Legendre. Les données issues de COLTRIMS peuvent également être projetées de cette manière, ce qui justement est proposé par [Joseph et al. \(2020\)](#).

La Figure 4.6 montre les six premiers  $P_l(\cos \theta)$ . On peut remarquer que les polynômes pairs sont symétriques selon l'axe  $z$  qui est l'axe de polarisation du laser. Ce n'est pas le cas pour les polynômes impairs qui eux sont asymétriques le long de cet axe.

Dans le cas de l'ionisation à deux photons d'un atome, les polarisations étant linéaires et incluses dans le plan de détection,  $N = 4$  ([Lambropoulos, 1976](#)). Par ailleurs, on ne considère ici pas les effets en dessous du cycle optique, donc les atomes considérés sont orientés de manière aléatoire. Le signal présente donc une symétrie haut/bas qui annule les coefficients  $h_l(E, \tau)$  pour tout  $l$  impair.

L'équation (4.30) peut ainsi s'écrire :

$$I_{16}(E, \theta, \tau) = h_0(E, \tau)P_0(\cos \theta) + h_2(E, \tau)P_2(\cos \theta) + h_4(E, \tau)P_4(\cos \theta). \quad (4.32)$$

Avec

$$P_0(\cos \theta) = 1 \quad (4.33)$$

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (4.34)$$

$$P_4(\cos \theta) = \frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \quad (4.35)$$

Le traitement de la dépendance angulaire est ainsi découplé de celles en délai et en énergie, qui sont comprises dans les coefficients  $h_l(E, \tau)$ . Ces derniers sont homogènes à des spectrogrammes RABBIT (de fait, le terme  $h_0(E, \tau)$  correspond précisément au signal intégré angulairement). Chaque matrice  $h_l(E, \tau)$  est analysée par transformée de Fourier, comme un spectrogramme RABBIT classique.

### 4.5.1 Reconstruction analytique

La modulation du coefficient associé au polynôme de Legendre  $L$  s'écrit

$$h_L(E, \tau) = a_L(E) + b_L(E) \cos[\omega_0 \tau + c_L(E)] \quad (4.36)$$

où les  $a_L$ ,  $b_L$  et  $c_L$  sont obtenus après une analyse de Fourier des matrices  $h_l(E, \tau)$  ( $L = 0, 2, 4$ ), de la même manière qu'un signal intégré angulairement.

Il est possible d'explicitier la relation entre ces termes ( $a_l$ ,  $b_l$  et  $c_l$ ) avec les variables  $A(E, \theta)$ ,  $B(E, \theta)$  et  $C(E, \theta)$  de l'équation (4.30).

En remarquant que le signal peut être développé sous la forme suivante – on omettra la dépendance en  $\cos \theta$  des  $P_l(\cos \theta)$  –, on obtient :

$$\begin{aligned} I(E, \theta, \tau) &= \sum_{l=0,2,4} (a_l(E) + b_l(E) \cos[\omega_0 \tau + c_l(E)]) \times P_l \quad (4.37) \\ &= \sum_{l=0,2,4} \underbrace{a_l(E) \times P_l}_{A(E, \theta)} + \underbrace{b_l(E) \cos(\omega_0 \tau) \cos c_l(E) \times P_l}_{B(E, \theta) \cos C(E, \theta)} - \underbrace{b_l(E) \sin(\omega_0 \tau) \sin c_l(E) \times P_l}_{B(E, \theta) \sin -C(E, \theta)} \end{aligned}$$

On pose

$$x(E, \theta) = \sum_{l=0,2,4} b_l(E) \cos c_l(E) \times P_l(\cos \theta) \quad (4.38)$$

$$y(E, \theta) = \sum_{l=0,2,4} b_l(E) \sin c_l(E) \times P_l(\cos \theta). \quad (4.39)$$

Les amplitudes  $A(E, \theta)$  et  $B(E, \theta)$  la phase  $C(E, \theta)$  peuvent alors être identifiées à :

$$A(E, \theta) = \sum_{l=0,2,4} a_l(E) P_l(\cos \theta) \quad (4.40)$$

$$B(E, \theta) = \sqrt{x(E, \theta)^2 + y(E, \theta)^2} \quad (4.41)$$

$$-C(E, \theta) = \arctan \frac{y(E, \theta)}{x(E, \theta)} \quad (4.42)$$

et être ainsi calculées analytiquement à partir des termes issus de l'analyse de Fourier des matrices  $h_0$ ,  $h_2$  et  $h_4$ .

Cette méthode permet ainsi d'accéder, pour toute énergie  $E$ , à l'amplitude et à la phase du signal oscillant à tout angle à partir des neuf coefficients :  $a_l(E)$ ,  $b_l(E)$  et  $c_l(E)$ , ( $l=0,2,4$ ).

De même que les matrices RABBIT intégrées angulairement, ce signal peut être traité à chaque point en énergie  $E$  (Rainbow RABBIT) ou en intégrant spectralement les données sur une *sideband* particulière. On note alors les coefficients dépendants de l'angle  $A_{\bar{E}}(\theta)$ ,  $B_{\bar{E}}(\theta)$  et  $C_{\bar{E}}(\theta)$  et les paramètres issus de l'analyse de Fourier ( $a_{l,\bar{E}}, b_{l,\bar{E}}, c_{l,\bar{E}}$ ); les relations (4.42) et (4.39) s'y appliquent de la même manière pour reconstruire la dépendance angulaire.

#### 4.5.2 Reconstruction de matrices RABBIT à un angle donné

Pour comparer nos résultats aux délais obtenus par (Heuser et al., 2016), nous devons calculer les dépendances angulaires un peu différemment. Heuser et al. (2016) ne projettent pas les *sidebands* sur la base des polynômes de Legendre mais intègrent le signal sur des cônes de largeur  $\delta\theta = 5^\circ$ .

Nous pouvons adopter une approche similaire, en recalculant ces mêmes cônes à partir de données projetées sur la base des polynômes de Legendre avant de les analyser avec une transformée de Fourier. Le calcul correspondant est détaillé ci-dessous. Dans la thèse de Dominique Platzner (2020), ce calcul est comparé plus précisément à la méthode analytique décrite précédemment : il montre que les deux méthodes sont équivalentes.

Les délais de photoionisation sont obtenus avec la relation

$$\tau_{\bar{E}}(\theta) = \frac{C_{\bar{E}}(\theta)}{2\omega_0}. \quad (4.43)$$

Nous détaillerons ici l'accès à la quantité  $C_{\bar{E}}(\theta)$ . Pour obtenir des données "intégrées angulairement" sur des cônes de largeur  $\delta\theta$ , nous calculons d'abord le signal total :

$$S(E, \theta, \tau) = h_0(E, \tau) + h_2(E, \tau)P_2(\cos \theta) + h_4(E, \tau)P_4(\cos \theta) \quad (4.44)$$

Nous intégrons le signal sur un cône de valeur centrale  $\theta$ ,

$$S_\theta(E, \tau) = 2\pi \sum_{l=0,2,4} h_l(E) \int_{\theta-\delta\theta/2}^{\theta+\delta\theta/2} d\theta P_l(\cos \theta) \sin \theta, \quad (4.45)$$

le facteur  $2\pi$  ayant pour origine l'intégration selon  $\varphi$ . Ce qui nous fournit un spectrogramme "à l'angle  $\theta$ " qui est analysé avec une transformée de Fourier selon la procédure habituelle, en intégrant spectralement pour chaque *sideband* pour reproduire la méthode de Heuser et al. (2016). Les phases obtenues correspondent directement aux phases à l'angle  $\theta$ . Ce processus est appliqué pour des angles variant de 0 à 85°.

### 4.6 Conclusion

Nous avons introduit et développé dans ce chapitre la technique RABBIT qui permet à la fois de caractériser temporellement des trains d'impulsions d'harmoniques et d'accéder aux phases de diffusion. Nous avons ensuite montré que ces différences de phase liées au processus de photoionisation pouvaient être reliées à un délai de photoionisation ou délai de Wigner.

Les outils connus avant cette thèse pour extraire les dépendances temporelles d'un POE résonant à partir de la technique Rainbow RABBIT sont ensuite rappelés.

Enfin, l'extraction de la phase et de l'amplitude spectrale des paquets d'ondes est présentée dans le cas où l'on a accès aux informations angulaires du processus de photoémission (détection dans un VMI ou un COLTRIMS) et sous réserve de pouvoir décomposer le signal sur la base des polynômes de Legendre.



---

# Dynamiques de photoionisation résolues angulairement dans l'hélium

Depuis les premières études de photoémission résolues temporellement sur cible solide, moléculaire et atomique, (Cavalieri et al., 2007 ; Haessler et al., 2009 ; Schultze et al., 2010) par *streaking* ou par interférométrie RABBIT, de nombreux développements expérimentaux ont été effectués afin de pouvoir sonder les processus avec des résolutions temporelles/spectrales de plus en plus fines et d'extraire d'avantage d'informations sur le processus.

## Amélioration de la résolution spectrale

En 2010, une étude de Swoboda et al. (2010) est la première à proposer de sonder la dépendance spectrale de la phase du dipôle de transition à deux photons autour d'une résonance grâce à une source de photons accordable. L'état sous le seuil  $1s3p$  de l'hélium, d'énergie 23,09 eV au-dessus du fondamental, est en effet résonant avec la quinzième harmonique du laser (H15) à 800 nm. L'absorption à deux photons de H15 et d'un photon IR d'habillage permet l'ionisation : des photoélectrons de quelques meV sont ainsi détectés dans un MBES. La longueur d'onde de l'IR (de génération et d'habillage) est scannée entre 802,5 et 809,3 nm grâce au DAZZLER pour sonder l'état résonant et son environnement spectral. Pour chaque longueur d'onde, une mesure RABBIT est effectuée et la phase intégrée sur la *sideband* résonante est extraite. La variation de phase observée est présentée Figure 5.1 : elle recouvre 1,5 rad (ou  $\pi/2$ ) sur 120 meV. La valeur théorique pour le saut de phase est de  $\pi$  rad car il provient d'un changement de signe du dipôle de transition à deux photons autour de la résonance. Cette technique ne permet de sonder que la moitié du saut de phase, car la transition à 2 photons H15+IR n'atteint pas le continuum d'ionisation quand la fréquence IR est trop faible. Le saut de phase mesuré est de plus beaucoup

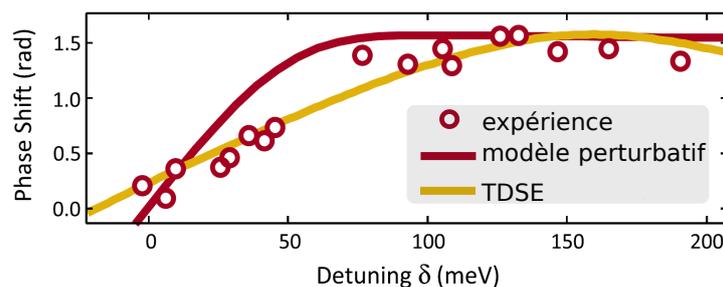


FIGURE 5.1 – Adapté de Swoboda et al. (2010). Phases mesurées autour de l'état résonant  $1s3p$  de l'hélium en fonction du désaccord  $\delta$  (de -2,5 à +190 meV autour de l'énergie résonante).

plus large spectralement (120 meV) que la résonance  $1s3p$  (large d'environ  $1 \mu\text{eV}$  d'après sa durée de vie de 1,57 ns (Johansson et al., 2003) et la relation temps-fréquence) du fait de la largeur spectrale de H15.

Les battements quantiques entre les états liés sous le seuil  $1s2p$ ,  $1s3p$  et  $1s4p$  de l'hélium ont été étudiés dans Mauritsson et al. (2010) où une technique d'interférométrie d'électrons "à grands délais" (quelques centaines de fs à quelques ps après le temps zéro) entre un paquet d'électrons promu dans le continuum servant de référence et un paquet d'ondes électronique issu de l'état résonant excité. Ces battements ont également été étudiés dans un COLTRIMS par Ranitovic et al. (2011) et dans un VMI par Shivaram et al. (2012) dans une optique de développer un contrôle cohérent du mécanisme de photoémission, mais sans extraction de la dynamique des POE résonants.

La technique Rainbow RABBIT développée par la suite (Gruson et al., 2016) et détaillée au chapitre 4 permet de sonder toutes les énergies autour d'une résonance avec une grande résolution spectrale pour accéder à toute la variation spectrale de la phase et de l'amplitude dans une *sideband* résonante. Elle permet ainsi de reconstruire la dépendance temporelle du POE émis à partir d'une seule trace RABBIT.

### Accès à la résolution spatiale

Un autre axe de développement de la spectroscopie de photoémission est l'accès à l'information spatiale, c'est-à-dire la direction d'émission du photoélectron. Il suscite un intérêt croissant. Cette information est par exemple nécessaire pour caractériser l'anisotropie de la photoionisation dans des molécules (Hockett, 2017), notamment afin de pouvoir séparer les différents canaux en présence (plus nombreux lorsque l'on considère des systèmes moléculaires, ce qui est l'une des limitations techniques du RABBIT). Plusieurs types de spectromètres permettent d'accéder à cette information. Les VMI et COLTRIMS (cf chapitre 2, section 2.2) permettent sous certaines conditions de retrouver le vecteur vitesse initiale ou le moment du photoélectron émis. En particulier, des expériences menées sur source synchrotron (très stable et à haute cadence) avec des COLTRIMS permettent de reconstruire très précisément les distributions angulaires des photoélectrons dans le référentiel atomique ou moléculaire. Cela permet d'accéder aux amplitudes et phases relatives de chaque onde partielle contribuant au POE final (Cherepkov et al., 2000 ; Lebech et al.,

---

2003) et peut être effectué en variant l'énergie du photon incident. Ce type de mesure ne permet cependant pas de remonter à la structure temporelle de la photoémission car les mesures à chaque énergie sont effectuées indépendamment : la phase relative entre deux mesures à deux énergies successives manque.

### Etudes résolues spatialement et à l'échelle attoseconde

Il est ainsi nécessaire de combiner des techniques interférométriques (telles que l'interférométrie RABBIT) avec l'imagerie de moments afin de pouvoir accéder aux amplitudes et phases spectrales résolues angulairement des POE et ainsi recouvrer toute l'information spatio-temporelle. Ce genre d'expérimentation est techniquement difficile : si les photoélectrons sont distribués sur un détecteur plan et non intégrés angulairement, le signal est fortement dilué donc le rapport signal/bruit est plus faible et donc les mesures nécessitent une longue durée d'acquisition.

Plusieurs mesures RABBIT ont cependant été tentées dans des COLTRIMS ou des VMI depuis le développement de cette technique. Au début de ma thèse, en 2018, très peu d'articles étaient parus sur le sujet. Une étude pionnière par [Aseyev et al. \(2003\)](#) montre un spectrogramme RABBIT dans un VMI et développe la décomposition du signal oscillant en polynômes de Legendre; cette étude avait cependant pour objectif la caractérisation d'impulsions attosecondes et non l'extraction d'informations temporelles sur la photoionisation.

C'est seulement à partir de 2016 que les premières études de photoémission résolues temporellement et angulairement sont publiées, permises par le développement de la technique RABBIT et par la meilleure stabilité des dispositifs expérimentaux. Ainsi, [Heuser et al. \(2016\)](#) proposent une première étude de la photoémission dans l'hélium résolue angulairement grâce à des mesures effectuées dans un COLTRIMS (avec une source laser à 10 kHz). Comme montré Figure 5.2(a), des délais de photoémission dépendant de l'angle sont mesurés jusqu'à 65°; ils décroissent avec l'angle et atteignent -50 as. [Cirelli et al. \(2018\)](#), montré Figure 5.2(b) comparent des traces RABBIT mesurées dans un COLTRIMS et dans un VMI sur de l'argon. De façon similaire, les délais ne sont pas montrés au-delà de 65° et les plus grands délais mesurés sont de -60 as. Dans ces deux études, un saut angulaire proche de  $\pi$  rad (ou 667 as en délai, la période d'oscillation étant 1,3 fs) est prévu par des études théoriques. Le manque de signal aux grands angles d'émission est ainsi une limitation expérimentale importante pour ces études.

[Villeneuve et al. \(2017\)](#) mènent également une étude dans un schéma résonant mettant en jeu la transition  $2p \rightarrow 3d$  du néon (où  $3d$  est un état lié sous le seuil) étudiée dans un VMI. En habillant avec un IR très intense, un *Stark shift* (décalage des niveaux d'énergie atomiques dû au champ intense) fait entrer le moment  $m = 0$  en résonance avec l'harmonique 13 du laser à 800 nm. Un spectrogramme RABBIT est enregistré dans ces conditions; grâce à l'oscillation de la distribution angulaire, le poids et la phase relative des différentes ondes partielles contribuant à la *sideband* résonante sont retrouvés. Cette reconstruction

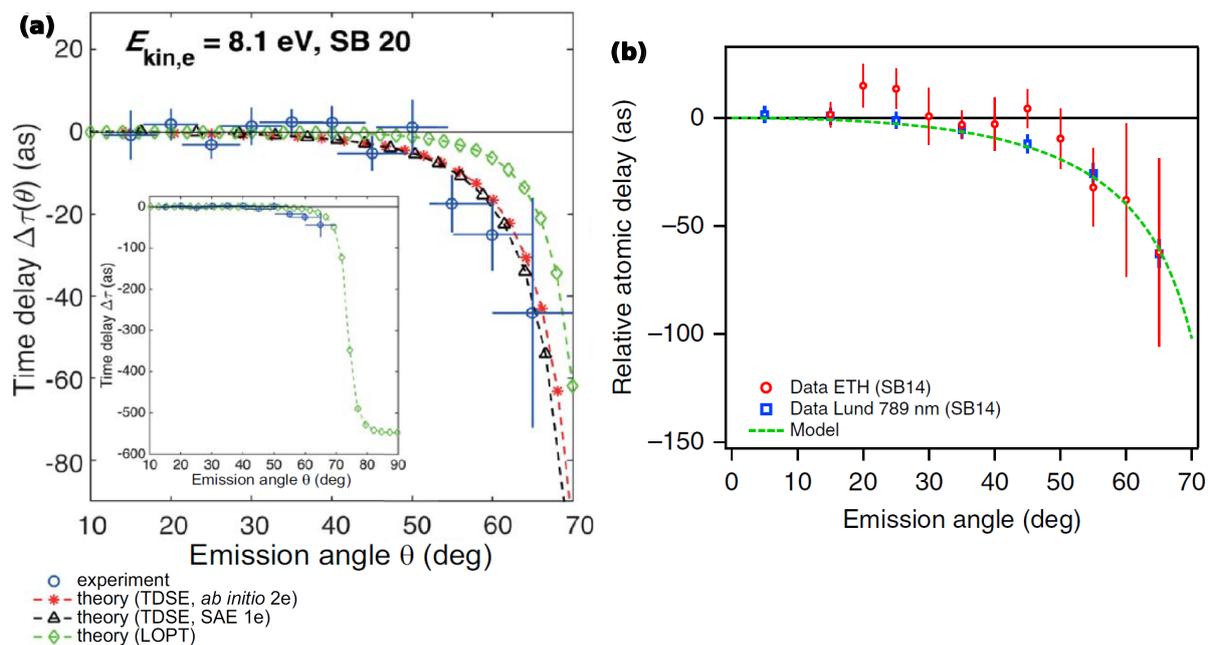


FIGURE 5.2 – (A) Adapté de *Heuser et al. (2016)* : Dépendance angulaire du délai de photoionisation dans l'hélium pour la sideband 20 avec un COLTRIMS. Les points expérimentaux (bleu) sont comparés à plusieurs modèles théoriques. En insert, la théorie prévoit un saut de délai de  $-550 \text{ as}$  qui est attendu après  $60^\circ$  (losanges verts). Seul le début du saut ( $-50 \text{ as}$ ) est mesuré jusqu'à  $65^\circ$ . (B) Extrait de *Cirelli et al. (2018)* Dépendance angulaire des délais atomiques de photoionisation dans l'argon dans la sideband 14 mesurés par les groupes de Lund (par VMI) et de ETH Zürich (par COLTRIMS). Là encore, les mesures expérimentales s'arrêtent à  $65^\circ$ , ne montrant pas de délais plus négatifs que  $-60 \text{ as}$ .

est cependant effectuée sur la *sideband* intégrée spectralement, ce qui ne permet pas de sonder les énergies autour de la résonance. Il s'agit de la première référence où les amplitudes et phases relatives des ondes partielles sont mesurées dans un schéma RABBIT.

*Loriot et al. (2017)* effectuent une mesure RABBIT dans un VMI sur de l'argon avec un laser d'habillage à  $2\omega_0$ , exploitant la résolution haut/bas du VMI pour accéder aux informations au sein des bandes harmoniques auxquelles les *sidebands* sont superposées spectralement – le but de ce dispositif étant de réduire l'encombrement spectral inhérent à la technique RABBIT dans l'optique d'étudier des molécules.

Une mesure RABBIT résolue spatialement est également menée dans un COLTRIMS sur des molécules de CO par *Vos et al. (2018)* : des délais de Wigner dépendant de l'orientation de la molécule sont mis en évidence, permettant de déterminer la position de l'électron excité dans le potentiel moléculaire.

Une technique par ATI similaire à Rainbow RABBIT appliquée dans un VMI permet à *Beaulieu et al. (2017)* de reconstruire le profil temporel des paquets d'ondes électroniques photoionisés à différents angles jusqu'à  $80^\circ$  dans une molécule chirale, le camphre. Il s'agit de la seule étude où la résolution spectrale au sein des *sidebands* a permis cette reconstruction temporelle, et ce jusqu'à des angles de photoémission élevés.

---

Ainsi, l'état de l'art au début de cette thèse, en 2018, était relativement restreint; depuis, de nombreuses études ont été publiées, soulignant un intérêt grandissant pour ce sujet. On peut notamment citer [Busto et al. \(2019\)](#) et [Kheifets et al. \(2020\)](#), où l'influence des règles de propension de Fano sur les dépendances angulaires des phases et délais mesurés sur cible atomique est discutée. [Joseph et al. \(2020\)](#) étudient la photoémission sur cible atomique dans un COLTRIMS et mettent en place le formalisme permettant d'extraire des amplitudes et phases spectrales dépendantes de l'angle, formalisme utilisé dans la thèse de Dominique [Platzer \(2020\)](#) et ce manuscrit. [Fuchs et al. \(2020\)](#) étudient la photoémission résolue angulairement de l'hélium non-résonant. [Loriot et al. \(2020\)](#) mettent en œuvre la technique proposée dans [Loriot et al. \(2017\)](#) sur des molécules d'azote.

## Ce chapitre

Dans les travaux présentés ici, menés en collaboration avec Lionel Poisson (LIDYL, ISMO), nous montrons une étude de la photoionisation de l'hélium. Nous avons démarré ces études dans son VMI avec pour objectif d'étudier la photoionisation avec une résolution angulaire dans divers systèmes (argon, agrégats d'argon, molécules, hélium). Les données obtenues dans l'hélium se sont avérées les plus intéressantes, notamment du fait de la présence d'états résonants sous le seuil ([Swoboda et al., 2010](#)). Ces travaux ont été entamés dans le cadre des thèses de Guillaume [Gallician \(2020\)](#) et Dominique [Platzer \(2020\)](#). Au cours de ma thèse, ces mesures de la *sideband* résonante ont été répétées et complétées dans le VMI développé par Dominique Platzer sur la ligne SE1 avec une meilleure résolution spectrale.

Dans ce chapitre, nous verrons dans un premier temps le dispositif expérimental mis en place.

Nous verrons ensuite une première mesure dans l'hélium non résonant; les phases de diffusion sont retrouvées sur toute la sphère de photoémission et un saut angulaire de la phase spectrale de  $\sim \pi$  rad entre 0 et 90° est mis en évidence.

Dans un troisième temps, une étude détaillée du cas résonant où des états liés sous le seuil  $1snp$  ( $n = 3,4,5$ ) structurent temporellement et angulairement le paquet d'ondes électronique émis est ensuite présentée. Les données spectrales et angulaires sont acquises sur une plage spectrale d'environ 1 eV et sur toute la sphère de photoémission. La dépendance angulaire et spectrale d'un POE à deux photons structuré par la présence des états liés sous le seuil est reconstruite entièrement à partir des données expérimentales, ce qui permet la reconstruction de la dynamique temporelle de photoémission en trois dimensions.

Afin de résoudre complètement le processus quantique de la photoémission de l'hélium à deux photons, nous combinons ainsi (i) la résolution spectrale permise par l'analyse Rainbow RABBIT, (ii) l'accès à la phase sur une bande relativement large couvrant deux résonances et (iii) la sensibilité angulaire permise par un fort niveau de signal dans ce dernier VMI, qui permet de reconstruire les amplitudes et phases spectrales jusqu'à 90°.

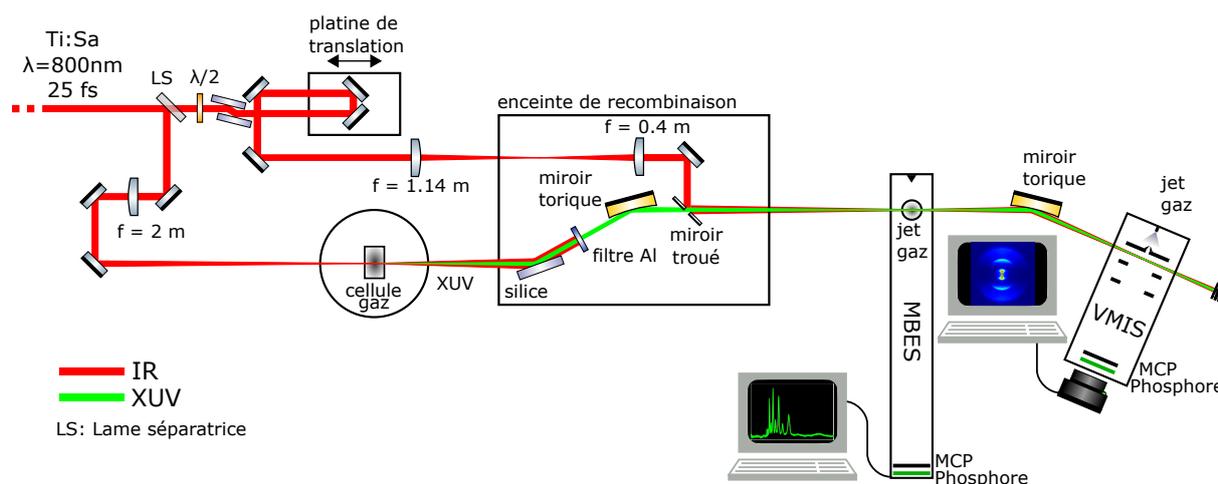


FIGURE 5.3 – Schéma du dispositif expérimental pour le VMI du groupe SE1.

## 5.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est le même que celui présenté au chapitre 1 jusqu'au niveau du MBES. Une fois focalisés dans ce premier spectromètre, l'XUV et l'IR d'habillage, superposés spatialement, divergent jusqu'à un second miroir torique en or, identique au premier ( $f' = 0,5$  m et angle d'incidence  $78,5^\circ$ ), qui ré-image les foyers dans un VMI.

L'intérêt de cette géométrie à double foyer est qu'un gaz différent (par exemple ne présentant pas de résonance aux fréquences harmoniques) peut être utilisé dans le MBES afin de caractériser le rayonnement XUV et fournir ainsi une calibration de ce dernier (voir section 5.3.4.1). Les acquisitions des traces RABBIT dans le MBES et le VMI sont faites simultanément, et peuvent donc être directement comparées sans crainte de dérives expérimentales.

Deux VMI différents ont été utilisés au cours des différentes campagnes expérimentales. Le premier, appartenant au groupe de Lionel Poisson (VMI-LP) a été utilisé pendant une première campagne de mesure; il est décrit en détail dans la thèse de Röder (2017). L'objectif initial de cette campagne était d'étudier la faisabilité de mesures RABBIT résolues angulairement dans différents systèmes (argon en phase gaz et sous forme d'agrégats, molécules, hélium). Ce sont les mesures dans l'hélium qui se sont avérées les plus intéressantes. Par la suite, un nouveau VMI développé par Dominique Platzer pour la ligne SE1 d'ATTOLab (VMI-SE1) et décrit dans le chapitre 2 a permis d'effectuer des mesures extrêmement bien résolues spectralement dans l'hélium. C'est ce VMI qui est représenté sur le schéma résumant les conditions expérimentales sur la Figure 5.3.

Dans ce chapitre, les données présentées pour l'hélium non résonant ont été obtenues dans le VMI-LP. La résonance  $1s3p$  était déjà visible dans ces données, mais les mesures effectuées par la suite dans le VMI-SE1 présentent un niveau de signal et une résolution aux basses énergies bien meilleures et sont donc celles montrées ici partie 5.3.1.

### Détection dans le VMI-LP

Dans le cas de la campagne expérimentale avec le VMI-LP, les harmoniques sont générées dans des conditions classiques, c'est-à-dire dans une cellule de 10 mm de longueur, avec de l'argon à une pression moyenne et un infrarouge d'intensité  $1,3 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>. Les harmoniques sont ensuite filtrées avec un film de 200 nm en aluminium. Cela permet d'obtenir un peigne d'harmoniques de H13 à H25 (de 20,2 à 38,8 eV) qui sont ensuite détectées simultanément dans l'argon dans le MBES et dans l'hélium dans le VMI. L'intensité d'habillage dans le VMI correspond aux conditions standard évoquées au chapitre 4.

La détection dans le MBES est effectuée dans des conditions similaires à celles décrites dans le chapitre 2.

Le VMI-LP est orienté à la verticale : l'axe de symétrie de révolution des électrodes est vertical, et le détecteur est placé à l'horizontale, au-dessus de la zone d'interaction gaz-laser. Ceci implique notamment que les polarisations de l'IR ainsi que celle de l'XUV doivent être orientées *p*, c'est-à-dire placées dans le plan de détection. Ainsi, des lames demi-onde sont placées sur chaque bras de l'interféromètre, avant les entrées dans les enceintes de génération et de recombinaison. L'hélium est ici injecté sous forme d'un jet de gaz. L'énergie maximale des électrons pour une tension de répulseur maximale (5 kV) est de 12 eV. C'est cette valeur de tension qui est choisie afin d'imager un maximum de *sidebands* et de pouvoir comparer nos mesures aux travaux de [Heuser et al. \(2016\)](#). Pendant l'enregistrement d'un spectrogramme RABBIT, 9 oscillations (de période 400 nm) sont enregistrées avec un pas de 50 nm de chemin optique. Chaque image est accumulée, en même temps qu'un spectre dans le MBES, pendant 10 s.

### Détection dans le VMI-SE1

Suite à ces premiers résultats prometteurs, une seconde campagne visant à étudier spécifiquement les résonances au-dessous du seuil de l'hélium dans le VMI-SE1 a été menée. La géométrie globale de la ligne est la même que précédemment, à deux exceptions près. L'axe de ce VMI est horizontal, ce qui nécessite une polarisation *s* du laser et des harmoniques : les lames d'onde sont donc retirées. De plus, la cellule de génération est remplacée par une cellule de 20 mm, permettant de générer des harmoniques plus larges spectralement et décalées vers des énergies plus élevées par *blue shift*. Les conditions de génération sont adaptées au cours de la campagne et sont détaillées dans la partie 5.3.1.

La détection dans le MBES est également effectuée dans l'argon, dans des conditions de pression de gaz, de courant dans la bobine de guidage et d'amplification identiques à celles décrites dans le chapitre 2 et conservées identiques au cours des différentes mesures. Dans le VMI-SE1, l'hélium est introduit dans un premier temps par un jet de gaz continu, placé à 1 cm d'un écorceur de diamètre 500  $\mu$ m, puis dans une seconde série de mesures par une vanne pulsée (Attotech GR001) synchronisée sur le taux de répétition du laser et ouverte pendant 150  $\mu$ s entre chaque tir laser. Au cours de la campagne de mesure, la vanne pulsée s'est dégradée et ne fermait plus complètement entre deux ouvertures : le délai entre l'ouverture de la vanne et le tir laser n'affectait plus le signal. L'hélium, gaz très léger, est de

plus difficile à pomper. De ce fait, le volume de la zone d'interaction est plus important que dans le VMI-LP, car la pression résiduelle dans la zone d'interaction restait élevée. Ceci est à l'origine d'un signal parasite dans nos mesures mentionné ci-après. Pour les études de la *sideband* résonante, de très faible énergie, le potentiel du répulseur choisi est faible (-1,05 kV) pour imager les électrons de basses énergies sur un plus grand nombre de pixels et ainsi améliorer la résolution.

Ce nouveau VMI présente un niveau de signal/bruit et une résolution meilleurs que celui utilisé lors de la première campagne. Les principales différences sont (i) le grand diamètre intérieur de la nouvelle lentille électrostatique – de 100 mm contre 20 mm pour le VMI-LP, (ii) la MCP simple et non double en chevron (pour une galette identique de 75 mm) et (iii) la pression résiduelle que l'on s'autorise dans la chambre d'interaction – deux fois plus élevée dans le cas des expériences VMI-SE1 qu'avec le VMI-LP (nous avons vérifié que ceci n'engendrait pas de problèmes de charge d'espace : aucun décalage en énergie des pics de photoélectron n'est observé).

Les conditions d'acquisition sont modifiées pour profiter de ce niveau de signal élevé. Une image n'est accumulée que pendant 5 s. Pendant l'enregistrement d'un spectrogramme RABBIT, 18 oscillations (de période 400 nm) sont enregistrées avec un pas de 50 nm de délai optique : un scan prend environ 20 minutes pour être enregistré. Le fait de prendre deux fois plus de points (ici en scannant deux fois plus de périodes pour un même pas) permet une meilleure précision des phases ainsi extraites (Isinger et al., 2019).

Comme indiqué précédemment, la détection simultanée dans le MBES et dans le VMI est l'un des points clés de l'expérience. D'un point de vue d'expérimentateur, la détection dans le MBES présente un très haut niveau de signal/bruit puisqu'on intègre le signal angulairement, ce qui permet d'optimiser la superposition spatiale et temporelle des impulsions IR et XUV très rapidement. Plus important encore, cette détection permet de calibrer la source harmonique puisque toutes les harmoniques y sont détectées avec une bonne résolution spectrale. En particulier, les conditions de détection dans le MBES sont conservées à l'identique entre les différentes campagnes, ce qui permet de s'affranchir des variations de la source XUV dans les mesures.

## 5.2 Cas de l'hélium non résonant

Une première série de mesures a été menée dans le VMI-LP afin de valider notre protocole expérimental ainsi que notre code d'analyse en comparant les données obtenues dans ce VMI dans les *sidebands* non résonantes à celles obtenues par Heuser et al. (2016) et Busto et al. (2019).

Des spectrogrammes ont également été mesurés dans le VMI-SE1 dans l'hélium, mais avec pour objectif la détection optimale de la *sideband* résonante 16. Les spectrogrammes obtenus dans les deux instruments sont ainsi comparés Figure 5.4 et présentent des différences importantes. Après inversion d'Abel des images d'un spectrogramme, trois ma-

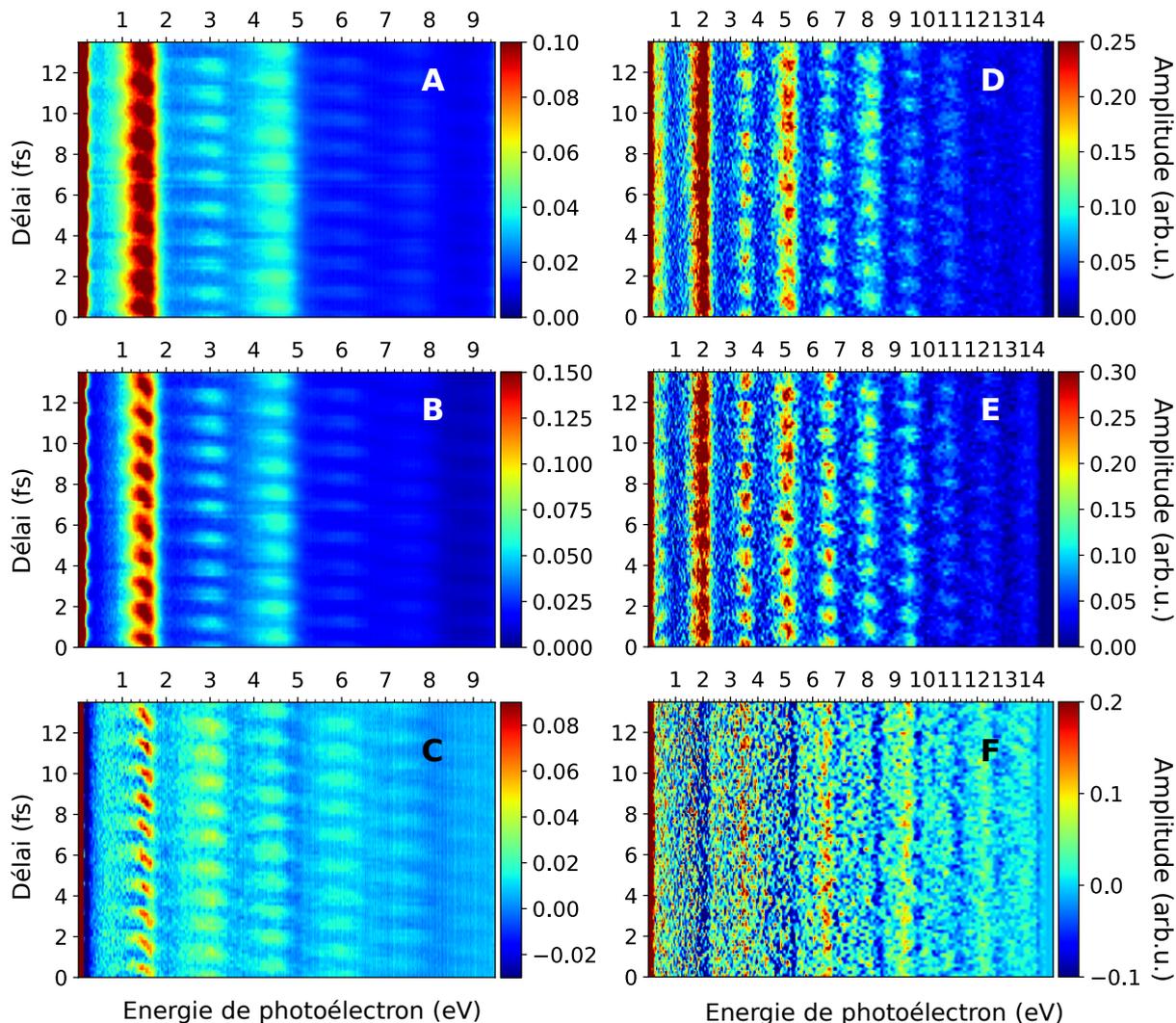


FIGURE 5.4 – Matrices  $h_l(E, \tau)$  normalisées en amplitude pour les campagnes de mesures avec le VMI-SE1 (A-C), pour des harmoniques générées dans l'argon,  $V_{rep} = -1,050 \text{ kV}$ ,  $V_{ext} = -0,802 \text{ kV}$  et avec le VMI-LP pour des harmoniques générées dans l'argon,  $V_{rep} = -4,800 \text{ kV}$ ,  $V_{ext} = -3,304 \text{ kV}$  (D-F). (A) et (D) correspondent à  $h_0(E, \tau)$ ; (B) et (E) à  $h_2(E, \tau)$ ; (C) et (F) à  $h_4(E, \tau)$ .

trices contenant respectivement les signaux  $h_0(E, \tau)$ ,  $h_2(E, \tau)$  et  $h_4(E, \tau)$  sont obtenues. La Figure 5.4 montre les matrices typiquement obtenues après les campagnes expérimentales dans le VMI-SE1 (gauche) et le VMI-LP (droite).

Les oscillations obtenues dans le VMI-LP dans les *sidebands* non résonantes présentent un meilleur contraste que celles obtenues dans le VMI-SE1, car les conditions expérimentales ont été modifiées en fonction de ces objectifs différents. Dans le VMI-LP, l'objectif était de visualiser le signal sur toute la gamme spectrale accessible, d'où un réglage du VMI optimisé sur la plus large gamme possible : le potentiel extracteur était choisi à son maximum (  $-4,8 \text{ kV}$  ) pour récupérer les *sidebands* 16 à 24, l'extracteur et l'imagerie étaient modifiés en conséquence. Les harmoniques étaient générées avec une cellule de  $10 \text{ mm}$ , donc relativement étroites spectralement.

Au contraire, dans le VMI-SE1, l'objectif était de détecter au mieux la *sideband* résonante 16 et la *sideband* de référence 18. Le potentiel extracteur était le plus faible possible (-1,05 kV) et seules les *sidebands* 16 à 20 sont récupérées. Pour maximiser le signal résonant, la HHG était effectuée dans une cellule de 20 mm afin d'élargir spectralement l'harmonique 15 et ainsi mieux couvrir la résonance. L'intensité de la *sideband* 16 (SB 16) dans ces dernières mesures était donc beaucoup plus importante, au point de déformer l'harmonique 17 adjacente, ce qui n'est pas le cas des mesures dans le VMI-LP. Un signal parasite est alors présent dans les images obtenues dans le VMI-SE1 car d'avantage d'électrons étaient en effet émis dans ce dernier instrument de par la présence d'une résonance alors accrue par une harmonique 15 élargie spectralement et un plus grand volume d'interaction dû à nos difficultés de pompage.

### 5.2.1 Résultats expérimentaux

Les variations angulaires des phases RABBIT mesurées seront attribuées à des variations de phase de dipôles de transition et non comme de véritables délais d'ionisation pour l'émission à différents angles, comme nous le discuterons ci-après dans la partie 5.2.2. Cependant, pour pouvoir comparer nos données à celles mesurées par Heuser et al. (2016) et calculées par Busto et al. (2019), les données seront également représentées comme des délais en divisant par  $2\omega_0$  les dépendances angulaires des phases, retrouvées à partir des matrices  $h_L(E, \tau)$  grâce aux méthodes présentées dans la section 4.5 du chapitre 4.

La comparaison entre les données obtenues dans le VMI-LP et la littérature est ainsi affichée Figure 5.5.

Les courbes continues correspondent aux dépendances reconstruites analytiquement, les points avec des barres d'erreur aux dépendances retrouvées à partir de matrices intégrées sur des cônes de  $5^\circ$  (méthodes détaillées à la section 4.5.2). Ces deux méthodes de calcul sont strictement équivalentes (comme détaillé dans la thèse de (Platzer, 2020)). Les barres d'erreur sont obtenues en considérant le rapport signal sur bruit du pic à  $2\omega_0$  après application d'une transformée de Fourier à chaque matrice angulaire.

Les données des SB 18 à 24 obtenues dans le VMI-LP présentent un bon accord avec les résultats obtenus par Heuser et al. (2016) jusqu'à  $65^\circ$ , angle maximal pour lequel leurs mesures sont montrées et, dans le cas de la SB 20, avec le calcul de Busto et al. (2019). Le désaccord observé dans le cas de la SB 24 est expliqué par le faible niveau de signal à cette énergie.

Les phases des différentes *sidebands* présentent tous des dépendances angulaires similaires. De  $0$  à  $60^\circ$  environ, ces phases ne varient presque pas avec l'angle considéré. A partir d'un certain angle situé entre  $50$  et  $80^\circ$  selon la *sideband*, les phases présentent un saut important compris entre  $-1,78$  rad ( $-380$  as) et  $3,0$  rad ( $-640$  as) excepté pour la SB 24 où le saut est de  $+2,57$  rad ( $+547$  as). Les positions et valeurs exactes de ces sauts sont récapitulées dans le Tableau 5.1. Ces sauts de phase sont accompagnés de minima dans les amplitudes à  $2\omega_0$  dans chaque *sideband*, également reconstruites analytiquement. L'amplitude étant extrêmement faible au niveau des sauts de phase, comme montré Figure 5.5-F, les barres d'erreur  $y$  sont énormes.

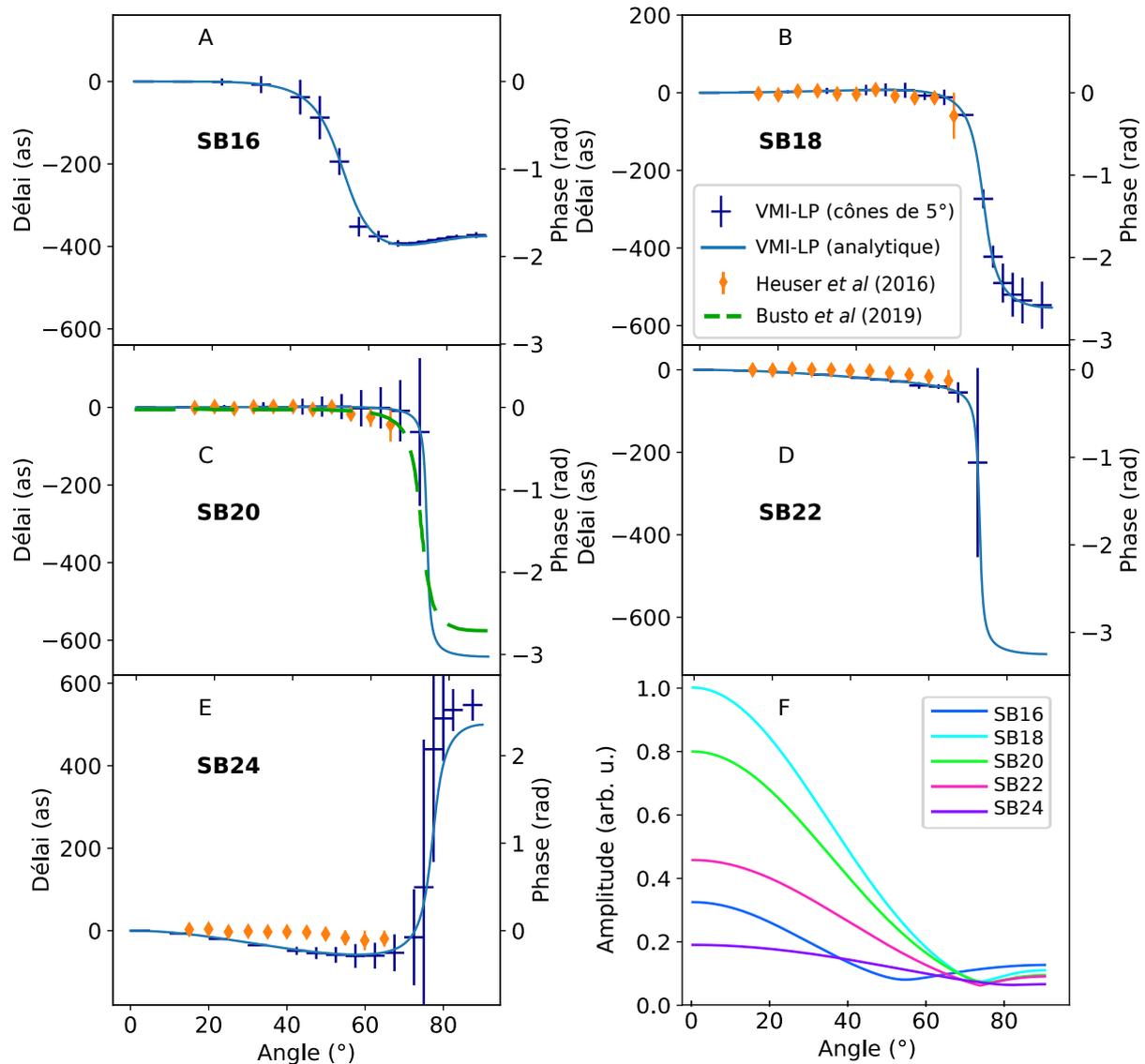


FIGURE 5.5 – Dépendance angulaire du délai (échelle gauche) et de la phase (échelle droite) dans les différents sidebands pour des mesures prises dans le VMI-LP, comparée aux résultats mesurés dans *Heuser et al. (2016)* pour les SB 18 à 24 et calculés dans *Busto et al. (2019)* pour la SB 20. La SB 16 (A) est intégrée entre 0,31 et 0,72 eV; la SB 18 (B) entre 3,19 et 4,04 eV, la SB 20 (C) entre 5,99 et 7,09 eV; la SB 22 (D) entre 9,0 et 10,08 eV et la SB 24 (E) entre 12,5 et 13,62 eV. Le délai de référence est arbitrairement choisi à 0°. Les points avec des barres d'erreurs ne sont pas montrés aux grands angles dans (D) du fait d'une erreur trop importante, attribuée à la difficulté de l'analyse à retrouver le saut de phase lorsque le signal est trop faible. La dépendance angulaire des amplitudes correspondant aux SB (F) est normalisée par l'amplitude maximale de la SB 18, qui présente l'oscillation la plus forte.

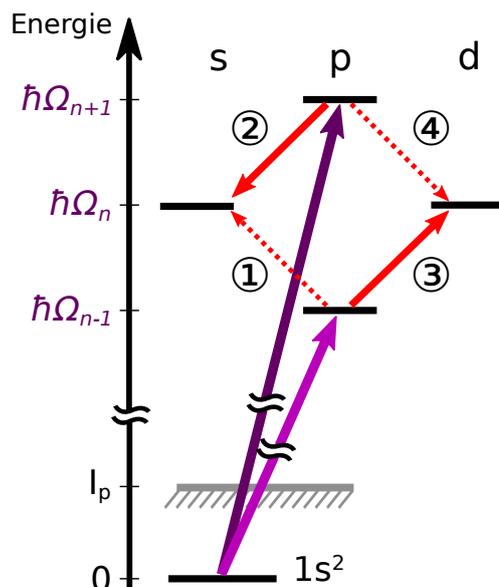


FIGURE 5.6 – Chemins contribuant à l'état final dans le cas d'une sideband non résonante d'énergie  $\hbar\Omega_n$  peuplée à l'aide de deux photons (XUV+IR). Les flèches en trait plein correspondent aux transitions majoritaires de part les règles de propension de Fano par opposition aux transitions minoritaires en pointillé. Les chiffres entourés indiquent les transitions correspondants aux différents termes de l'équation (5.1).

L'amplitude de ces sauts est proche de  $\pi$  rad ( ou en délai de 667 as, la période des oscillations RABBIT étant de 1333 as ce qui correspond au double de la période laser IR). La présence d'un minimum dans la dépendance angulaire de l'amplitude coïncidant avec un saut de phase indique la présence d'un point singulier, qui pourrait être une interférence destructive. Pour finir, notons que puisqu'un saut de  $+\pi$  rad est équivalent à un saut de  $-\pi$  rad, le fait que le signe du saut angulaire puisse varier d'une *sideband* à l'autre n'est pas surprenant, étant donnée la grande incertitude de la mesure à ce niveau.

Pic satellite	Amplitude du saut (rad)	Amplitude du saut (as)	Position du saut (°)
SB 16	-1,78	-381	53
SB 18	-2,83	-600	73
SB 20	-2,97	-631	74
SB 22	-3,0	-640	73
SB 24	+2,57	+547	81

TABEAU 5.1 – Amplitude et position des sauts observés sur la figure 5.5.

### 5.2.2 Interprétation

Pour comprendre l'origine de cette importante dépendance angulaire des phases ainsi mesurées, nous considérons les transitions électroniques contribuant à la construction d'un état final non résonant d'énergie  $\hbar\Omega_n$ , illustré figure 5.6.

L'état initial, l'état fondamental de l'hélium, est  $1s^2$ . Suite à l'ionisation par un photon XUV d'énergie  $\hbar\Omega_{n+1}$  (ou  $\hbar\Omega_{n-1}$ ), l'électron diffuse dans le continuum sous la forme d'une onde  $\epsilon p$ , d'après la règle de sélection dipolaire qui impose une variation de son moment angulaire  $\Delta\ell \pm 1$ . Ensuite, l'absorption (ou la réémission) d'un photon IR forme des états de moments orbitaux (également nommés ondes partielles)  $s$  ou  $d$  à l'énergie finale  $\hbar\Omega_n$ .

Heuser et al. (2016) ont montré que les interférences angulaires entre les différentes ondes partielles  $s$  et  $d$  sont à l'origine de la forte dépendance angulaire de la phase et du minimum d'amplitude observé dans les différentes *sidebands*. Le changement de signe de l'onde  $d$  à partir de l'angle  $\theta_m = 54,7^\circ$  rend destructive l'interférence entre les ondes  $d$  et  $s$ . Si l'onde  $d$  est suffisamment intense par rapport à la  $s$ , à partir d'un certain angle supérieur à  $\theta_m$ , les deux ondes partielles ont la même amplitude. L'interférence destructive entraîne un changement de signe du moment de transition à deux photons, d'où un saut de phase angulaire de  $\pi$  rad.

Ce raisonnement n'est cependant pas suffisant pour expliquer la présence du saut de phase dans les mesures de phase RABBIT. En effet, il s'applique aussi bien à la fonction d'onde finale de la transition  $\hbar\Omega_{n-1}$ -IR qu'à celle de la transition  $\hbar\Omega_{n+1}$ -IR. Leur différence de phase resterait donc constante par passage à l'interférence destructive. Un autre élément est nécessaire comme nous allons le voir.

D'après les travaux de Fano (1985), les transitions dipolaires électriques à un photon, qui imposent une variation  $\Delta\ell \pm 1$  au moment orbital  $\ell$  de l'électron, se font préférentiellement vers une augmentation du moment orbital dans le cas d'une absorption – et vers une diminution dans le cas d'une émission.

Busto et al. (2019) montrent que les règles de propension de Fano peuvent être généralisées à la photoionisation à deux photons XUV et IR. Notamment, dans le cas de la réémission d'un photon IR d'habillage, la diminution de  $\ell$  est le chemin le plus probable. Dans le cas de l'hélium excité par un peigne harmonique et un IR d'habillage, ces règles sont illustrées Figure 5.6 : les électrons ionisés par absorption simultanée de  $\Omega_{n-1}$  et d'un photon IR seront majoritairement  $d$  (chemin ③) alors que ceux ionisés par absorption de  $\Omega_{n+1}$  et réémission d'un photon IR seront majoritairement  $s$  (chemin ②).

D'après les travaux de Busto et al. (2019), l'intensité au sein d'une *sideband* non résonante  $I_n(\theta, \tau)$  peut s'écrire

$$I_n(\theta, \tau) = 2\pi \left| \underbrace{\mathcal{M}_{10}^{(+)} e^{i\omega_0\tau}}_{\textcircled{1}} + \underbrace{\mathcal{M}_{10}^{(-)} e^{-i\omega_0\tau}}_{\textcircled{2}} \right) e^{i\eta_0} Y_{00}(\theta) - \left( \underbrace{\mathcal{M}_{12}^{(+)} e^{i\omega_0\tau}}_{\textcircled{3}} + \underbrace{\mathcal{M}_{12}^{(-)} e^{-i\omega_0\tau}}_{\textcircled{4}} \right) e^{i\eta_2} Y_{20}(\theta) \right|^2 \quad (5.1)$$

avec  $\mathcal{M}_{1L}^{(\pm)}$  le moment de transition à deux photons. L'étape effectuée par l'infrarouge correspond au chemin  $\epsilon p \rightarrow \epsilon'L$  (avec  $L = 0, 2$ ) par absorption (+) ou émission (–) d'un photon. Les  $\eta_L$  sont les phases de diffusion correspondantes et  $Y_{Lm}(\theta)$  les harmoniques sphériques.

On suppose ici que  $m = 0$  par conséquent les fonctions

$$Y_{00}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (5.2)$$

et

$$Y_{20}(\theta) = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{16\pi}}(3 \cos^2(\theta) - 1) \quad (5.3)$$

ne dépendent pas de l'angle azimutal  $\phi$ . Les chiffres entourés de 1 à 4 permettent d'identifier les transitions correspondantes sur la figure 5.6. D'après l'équation (6) de l'article de [Busto et al. \(2019\)](#), la phase de  $\mathcal{M}_{1L}^{(\pm)}$  vérifie la relation :

$$\arg(\mathcal{M}_{1L}^{(\pm)} e^{i\eta_L}) \approx \eta_1^{(\pm)} + \phi_{CC}^{(\pm)} + \left(\frac{L}{2} - 1\right)\pi \quad (5.4)$$

avec  $\eta_1^{(\pm)}$  la phase de diffusion du niveau intermédiaire d'énergie  $\hbar\Omega_{n\mp 1}$  et  $\phi_{CC}^{(\pm)}$  la phase continuum-continuum, supposée ici indépendante de  $L$ .

On sépare les contributions à  $I_n(\theta, \tau)$  venant de l'absorption (+) et de l'émission (-).

$$I_n(\theta, \tau) = 2\pi \left| \mathcal{A}^{(+)}(\theta, \tau) + \mathcal{A}^{(-)}(\theta, \tau) \right|^2, \quad (5.5)$$

avec

$$\mathcal{A}^{(\pm)}(\theta, \tau) = \exp \left[ i(\pm\omega_0\tau + \eta_1^{(\pm)} + \phi_{CC}^{(\pm)}) \right] \left( |\mathcal{M}_{10}^{(\pm)}| Y_{00}(\theta) + |\mathcal{M}_{12}^{(\pm)}| Y_{20}(\theta) \right). \quad (5.6)$$

La phase RABBIT résolue angulairement est alors la phase à  $2\omega_0$  de  $\mathcal{A}^{(+)}/\mathcal{A}^{(-)}$ .

La fonction  $\mathcal{A}^{(-)}$  ne change pas de signe en fonction de  $\theta$  car la contribution  $Y_{00}(\theta)$  est dominante et ne peut être compensée par  $Y_{20}(\theta)$ , y compris lorsque celui-ci devient fortement négatif. En revanche,  $\mathcal{A}^{(+)}$  peut s'annuler et changer de signe lorsque  $Y_{20}(\theta)$  devient très négatif. Cette annulation et ce changement de signe sont à l'origine de l'annulation de l'amplitude et du saut de phase angulaire, traduit en phase (délai) par un saut de  $\pi$  rad ( $\pm 667$  as) environ observé dans la Figure 5.5.

L'augmentation de l'angle auquel ce changement de signe a lieu avec l'ordre de la *sideband* considérée, notée dans le Tableau 5.1, a également une interprétation physique. [Busto et al. \(2019\)](#) ont en effet montré que les règles de propension de Fano sont plus fortes à basses énergies de photons, impliquant que le rapport des amplitudes  $s$  et  $d$  d'un même chemin (+/-) est plus déséquilibré. Ainsi, plus on considère des énergies d'électron élevées, plus les poids relatifs de  $d$  et de  $s$  seront équilibrés. L'angle auquel la somme de  $s$  et  $d$  s'annulera sera donc de plus en plus grand, car il faudra que  $Y_{20}$  soit très négatif pour que le terme  $|\mathcal{M}_{12}^{(+)}| Y_{20}$  compense  $|\mathcal{M}_{10}^{(+)}| Y_{00}$ .

Enfin, l'augmentation de l'amplitude du saut avec l'ordre de la *sideband*, notée dans le tableau 5.1, peut s'expliquer par une légère dépendance en  $\ell$  de  $\phi_{CC}$  à faible énergie, négligée pour écrire l'équation 5.6. Cette variation 'lisse' la variation rapide de la phase à l'interférence destructive, menant à une amplitude du saut plus faible que  $\pi$ . Ceci explique la claire augmentation de l'amplitude du saut de la SB 16 à SB 22, la grande incertitude associée à SB 24 ne permettant pas de conclure dans ce cas.

L'augmentation du délai avec l'angle d'émission considéré n'est donc pas interprétée comme une durée effective de photoémission qui serait plus longue pour les électrons émis à grand angle par rapport à ceux émis parallèlement à la polarisation du laser, mais plutôt comme la signature d'interférences entre les différents états quantiques qui composent l'état final.

Il apparait clair qu'on ne devrait pas parler ici de "variation angulaire du délai d'ionisation" – historiquement désigné ainsi (Heuser et al., 2016 ; Busto et al., 2018) –, mais de "variation angulaire de la phase de l'état final de la transition XUV+IR".

### 5.2.3 Reconstruction des ondes partielles

Il est possible d'aller plus loin encore et de retrouver les amplitudes et phases relatives des  $\mathcal{M}_{1L}^{(\pm)}$  comme proposé par Fuchs et al. (2020). Dans ces travaux, les amplitudes constantes  $a_n(E, \theta)$ , les amplitudes  $b_n(E, \theta)$  et phases  $c_n(E, \theta)$  des oscillations à  $2\omega_0$  des projections  $h_n(E)$  définies au chapitre 4 sont ajustées pour pouvoir retrouver tous les modules et phases des amplitudes de transition vers les états  $s$  et  $d$  mises en jeu dans la transition. L'intensité de chaque *sideband* non résonante peut en effet s'écrire

$$I_n(\theta, \tau) = |(\mathcal{M}_{10}^+ + \mathcal{M}_{10}^-)Y_{00}(\theta) + (\mathcal{M}_{12}^+ + \mathcal{M}_{12}^-)Y_{20}(\theta)|^2 \quad (5.7)$$

$$= \sum_{n=0}^4 h_n(\tau) P_n[\cos(\theta)] \quad (5.8)$$

ce qui est développé en

$$\begin{aligned} h_0(\tau) &= |\mathcal{M}_{10}^+|^2 + |\mathcal{M}_{10}^-|^2 + |\mathcal{M}_{12}^+|^2 + |\mathcal{M}_{12}^-|^2 \\ &+ 2|\mathcal{M}_{10}^+||\mathcal{M}_{10}^-| \cos(2\omega_0\tau + \phi_{10}^+ - \phi_{10}^-) \\ &+ 2|\mathcal{M}_{12}^+||\mathcal{M}_{12}^-| \cos(2\omega_0\tau + \phi_{12}^+ - \phi_{12}^-) \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} h_2(\tau) &= \frac{10}{7} \left[ |\mathcal{M}_{12}^+|^2 + |\mathcal{M}_{12}^-|^2 + 2|\mathcal{M}_{12}^+||\mathcal{M}_{12}^-| \cos(2\omega_0\tau + \phi_{12}^+ - \phi_{12}^-) \right] \\ &+ 2\sqrt{5} \left[ |\mathcal{M}_{10}^+||\mathcal{M}_{12}^+| \cos(\phi_{10}^+ - \phi_{12}^+) \right. \\ &+ |\mathcal{M}_{10}^-||\mathcal{M}_{12}^-| \cos(\phi_{10}^- - \phi_{12}^-) + |\mathcal{M}_{10}^+||\mathcal{M}_{12}^-| \cos(2\omega_0\tau + \phi_{10}^+ - \phi_{12}^-) \\ &\left. + |\mathcal{M}_{10}^-||\mathcal{M}_{12}^+| \cos(2\omega_0\tau + \phi_{12}^+ - \phi_{10}^-) \right] \end{aligned} \quad (5.10)$$

$$h_4(\tau) = \frac{18}{7} \left[ |\mathcal{M}_{12}^+|^2 + |\mathcal{M}_{12}^-|^2 + 2|\mathcal{M}_{12}^+||\mathcal{M}_{12}^-| \cos(2\omega_0\tau + \phi_{12}^+ - \phi_{12}^-) \right] \quad (5.11)$$

En supposant arbitrairement que  $\phi_{10}^- = 0$ , on a alors sept variables à ajuster, quatre modules  $|\mathcal{M}_{1L}^\pm|$  ( $L=0,2$ ) et trois phases ( $\phi_{10}^+, \phi_{12}^-$  et  $\phi_{12}^+$ ) à partir des oscillations de  $h_0$ ,  $h_2$  et  $h_4$ , qui fournissent chacun trois contraintes. Les amplitudes *a priori* de chaque onde partielle peuvent être construites à partir des amplitudes moyennes des signaux  $h_l$  ainsi que

SB	$ \mathcal{M}_{10}^+ / \mathcal{M}_{12}^+ $	$ \mathcal{M}_{10}^- / \mathcal{M}_{12}^- $	$\phi_{10}^+ - \phi_{12}^+$	$\phi_{10}^- - \phi_{12}^-$
VMI-LP SB 18	$0,93 \pm 0,27$	$1,52 \pm 0,07$	$0,8 \pm 0,4$	$0,33 \pm 0,13$
VMI-SE1 SB 18	$0,85 \pm 0,12$	$1,79 \pm 0,10$	$0,45 \pm 0,13$	$0,64 \pm 0,05$
Simulations SB 18	$0,74 \pm 0,05$	$1,63 \pm 0,05$	$0,39 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,05$

TABLEAU 5.2 – Modules et phases des différentes contributions obtenues pour la sideband 18 dans le VMI-SE1, le VMI-LP et les simulations TDSE (détaillées dans la section 5.3.3). Les intervalles de confiance sont donnés par la fonction `minimize` à partir des éléments diagonaux de la matrice de covariance pour les données expérimentales et par les légères variations spectrales au sein de la sideband pour les données simulées.

de leurs amplitudes d'oscillation, obtenues à l'aide de l'analyse de Fourier, qui permet également de déterminer la fréquence d'oscillation avec précision. Cela permet de faciliter la convergence de l'ajustement, qui est effectué à l'aide de la fonction `minimize` de la librairie python `lmfit` qui permet de résoudre des problèmes d'ajustements de courbes non linéaires au sens des moindres carrés à l'aide d'un algorithme de type Levenberg–Marquardt, méthode également utilisée par Fuchs et al. (2020). Ces ajustements sont très sensibles au bruit et nécessitent un fort niveau de signal et une forte oscillation à  $2\omega_0$  pour converger. C'est pourquoi il est nécessaire d'intégrer les données sur un intervalle spectral relativement large, de l'ordre de quelques centaines de meV, pour faire fonctionner cette méthode.

Les oscillations extraites des matrices mesurées dans le VMI-SE1 et VMI-LP sont montrées Figure 5.4 ainsi que les résultats des ajustements sont présentés Figure 5.7. Ces oscillations sont plus bruitées dans le VMI-LP (Figure 5.7-A) que dans le VMI-SE1 (Figure 5.7-B). L'ajustement à sept variables est en bon accord avec les points expérimentaux. Ces ajustements permettent de retrouver les amplitudes et phases de chaque onde partielle, renseignées dans le tableau 5.2.

Les amplitudes obtenues respectent les règles de propension de Fano, à savoir  $|\mathcal{M}_{10}^+|$  est inférieur à  $|\mathcal{M}_{12}^+|$  et  $|\mathcal{M}_{10}^-|$  est inférieur à  $|\mathcal{M}_{12}^-|$ .

Les mesures effectuées dans les deux spectromètres sont compatibles entre elles et en assez bon accord avec les simulations TDSE.

Il est donc possible de retrouver les contributions de chaque onde partielle à l'état final à condition d'avoir un rapport signal sur bruit suffisant, ce qui est notamment le cas dans nos mesures pour les *sidebands* 18.

En conclusion pour cette partie, les règles de sélection imposent que les électrons photoionisés depuis l'état fondamental  $1s^2$  de l'hélium par une transition à deux photons diffusent sous la forme d'une onde *s* ou *d*. La somme cohérente de ces deux ondes partielles est à l'origine d'interférences qui structurent la dépendance angulaire du délai et de l'amplitude de l'émission. Grâce à des mesures RABBIT résolues angulairement dans deux VMI, nous avons pu retrouver la dépendance angulaire de ces délais puis reconstruire les amplitudes et phases des ondes partielles ayant contribué à l'état final.

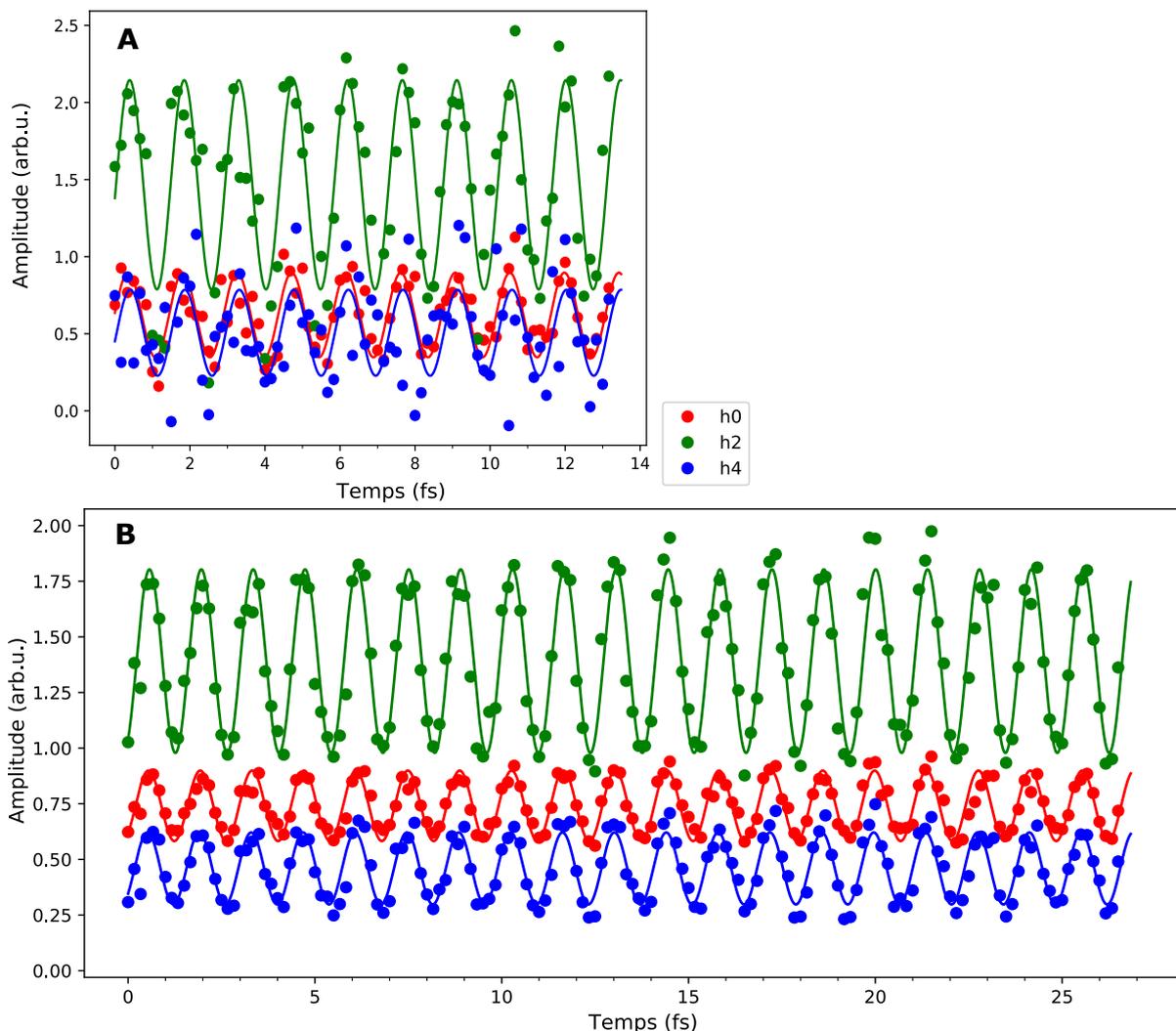


FIGURE 5.7 – Points expérimentaux (cercles) et ajustements (trait plein) à sept variables des oscillations dans la *sideband* 18 (A) dans les données du VMI-LP et (B) dans les données du VMI-SE1.

### 5.3 Cas de l'hélium résonant

Après cette première étude des pics non résonants, la *sideband* 16 encodant des résonances sous le seuil a été étudiée de façon plus approfondie. Nos mesures, appuyées par des simulations menées par Jérémie Caillat et Richard Taïeb, permettent de retrouver complètement la dépendance spectrale et angulaire du paquet d'ondes électronique à travers les résonances  $1s3p$  à  $1s5p$ , comme nous allons le voir.

Comme illustré sur la Figure 5.8, l'état final sur la SB 16 est peuplé par deux contributions.

L'harmonique 15, d'énergie centrale 23,25 eV pour un IR de génération à 800 nm, ne permet pas directement la photoionisation. Elle peuple des états liés proches du seuil, en particulier l'état  $1s3p$ , mais il est également possible d'exciter les états  $1s4p$  (et  $1s5p$ ) en changeant les conditions de génération pour décaler les énergies des photons harmo-

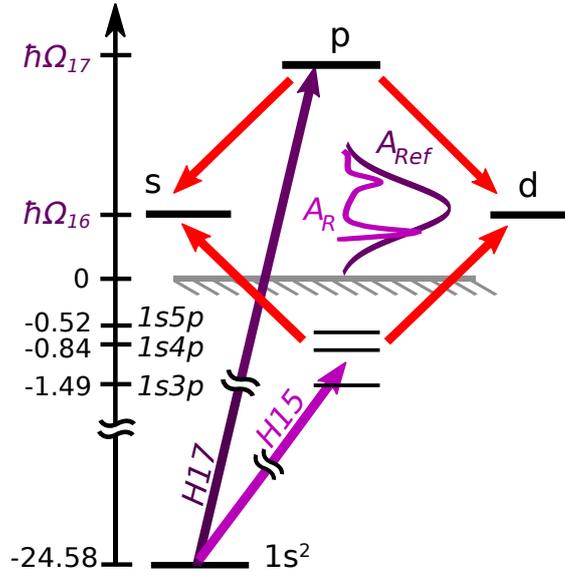


FIGURE 5.8 – Chemins contribuant à l'état final de la SB 16, encodant l'interférence entre le paquet d'ondes (15+1) résonant ( $A_R$ ) et (17-1) gaussien et non résonant ( $A_{ref}$ ).

niques vers des énergies plus élevées par *blue shift* (technique discutée section 5.3.1). L'absorption supplémentaire d'un photon IR peuple les états  $s$  et  $d$  dans la *sideband* 16, qui se trouve juste au dessus du seuil, centrée à 240 meV (pour un IR de 800 nm), cf. Figure 5.8. C'est l'amplitude de transition à 2 photons de ce chemin, notée (15+1), que nous voulons caractériser.

La SB16 est également peuplée par un POE promu dans le continuum par H17 et réémission d'un photon IR, chemin noté (17-1). Ce paquet d'ondes est considéré comme une onde de référence sous certaines hypothèses discutées par la suite section 5.3.4. Brièvement, la dépendance spectrale de sa phase est considérée comme nulle. Les règles de propension de Fano en font une onde majoritairement  $s$ . Son amplitude et sa phase sont donc relativement isotropes et peuvent être évaluées et soustraites.

Nous cherchons ainsi à accéder à l'amplitude intrinsèque de transition à deux photons du processus résonant, notée  $M(E, \theta)$ , relativement à celle du paquet d'ondes de référence notée  $M_{ref}(E, \theta)$ . Ceci est obtenu à partir des oscillations à  $2\omega_0$  de la *sideband* 16 sur une plage spectrale de 0 à  $\sim 1$  eV couvrant les résonances  $1s3p$  et  $1s4p$  et sur toute la plage angulaire 0-90°.

On fait ici l'approximation importante que l'IR, de largeur spectrale  $\simeq 70$  meV est monochromatique comparativement aux harmoniques, de largeur 500 à 700 meV<sup>1</sup>. Dès lors, pour chaque énergie finale  $E$ , seuls deux couples de photons XUV+IR ( $\Omega, \omega_0$ ) et XUV-IR ( $\Omega + 2\omega_0, -\omega_0$ ) contribuent à cet état et l'intensité du signal de photoélectrons détecté à cette énergie peut s'écrire

$$I_{16}(E, \theta; \tau) = A_{16}(E, \theta) + B_{16}(E, \theta) \cos[2\omega_0\tau - C_{16}(E, \theta)] \quad (5.12)$$

1. Cette approximation sera discutée section 5.3.6

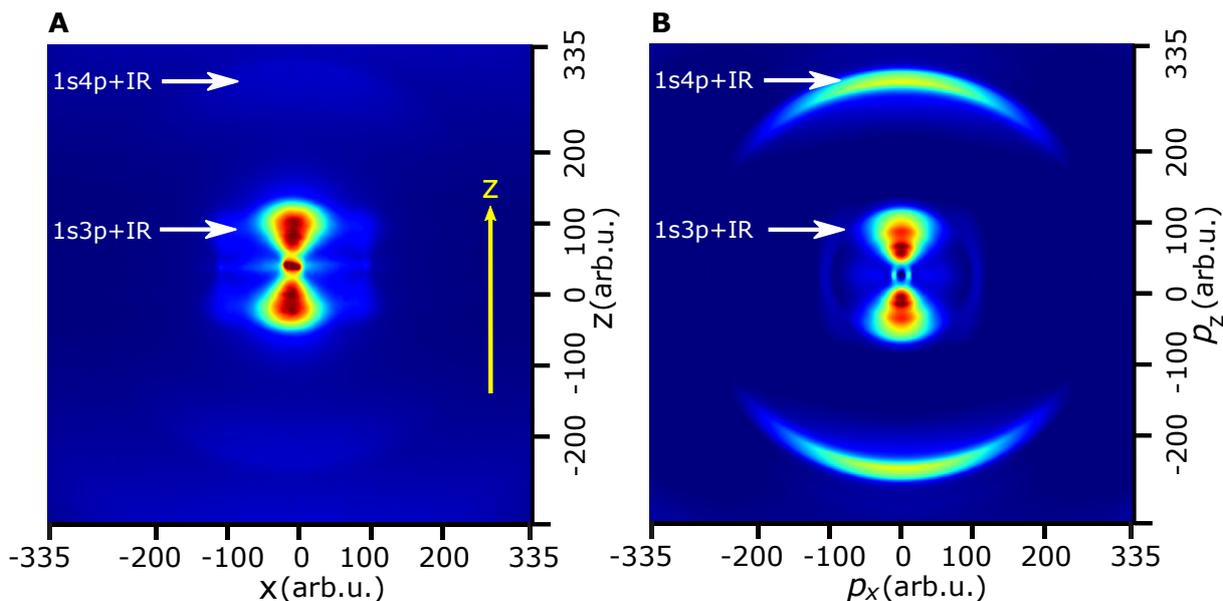


FIGURE 5.9 – Agrandissement de la sideband 16 dans le cas (A) d'une image brute accumulée dans les conditions (3) et (B) la carte correspondante des moments résultant de l'inversion d'Abel.

où  $A_{16}(E, \theta)$ ,  $B_{16}(E, \theta)$  et  $C_{16}(E, \theta)$  représentent la valeur moyenne, l'amplitude à  $2\omega_0$  et la phase à  $2\omega_0$  de l'oscillation de la SB 16 en fonction du délai  $\tau$ .

### 5.3.1 Mesures par Rainbow RABBIT

Le même montage expérimental que celui détaillé Figure 5.3 est mis en place. Les harmoniques générées sont dans un premier temps focalisées dans le MBES où elles sont détectées dans l'argon pour caractérisation puis elles sont refocalisées dans le VMI-SE1.

Pour recouvrir la plage spectrale complète entre les résonances  $1s3p$  et  $1s4p$ , trois mesures différentes avec trois jeux de conditions de génération d'harmoniques ont été effectuées. La largeur spectrale de H15 notée  $\Delta E_{15}$  est de 500 à 800 meV et ne permet en effet pas de recouvrir toute la gamme en une seule mesure Rainbow RABBIT.

Pour accorder la longueur d'onde centrale de l'harmonique 15, nous exploitons le processus de *blue shift* dans la cellule de génération. La propagation d'une impulsion laser de fréquence  $\omega$  dans un milieu ionisé peut mener à un "décalage vers le bleu" ou *blue shift* de sa fréquence centrale, qui devient  $\omega + \delta\omega$ . Ceci est dû à la variation temporelle de la densité d'électrons libres en présence, qui entraîne donc une variation de la dispersion du milieu (au cours de l'impulsion) et partant un *blue shift* de l'IR. Les harmoniques générées par cette impulsion sont elles-mêmes décalées : elles sont sous la forme d'un peigne de fréquences, désormais séparés par  $2(\omega + \delta\omega)$  et élargies spectralement (Wahlström et al., 1993). L'ampleur de ce décalage dépend de l'intensité du laser, du gaz de génération, de la longueur du milieu et de la pression du gaz.

Nous avons ainsi joué sur les paramètres suivants afin de contrôler le blue shift pour atteindre les énergies de photon désirées. Nous avons d'abord utilisé de l'argon pour générer les harmoniques, obtenant ainsi un peigne harmonique peu décalé vers le bleu allant jusqu'à l'harmonique 29. Nous avons ensuite généré dans du xénon, ce qui a permis d'obtenir un *blue shift* plus important grâce à son potentiel d'ionisation plus faible, ce qui permet d'obtenir un peigne d'harmonique jusqu'à l'ordre 21. Nous avons également varié les conditions d'intensité du laser et d'accord de phase en jouant à la fois sur l'atténuateur placé en amont de l'interféromètre RABBIT et l'iris d'accord de phase (placé devant la lentille de génération). Enfin, nous avons varié la pression au sein de la cellule de génération (de 20 mm dans cette étude).

Ainsi :

- Le scan (1) a été effectué avec des harmoniques générées dans l'argon, dans des conditions standard d'intensité laser et de pression (le diamètre de l'iris est de 17 mm, l'énergie devant l'enceinte de génération est de 1,7 mJ, d'où une intensité de  $1,4 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> au foyer de génération). L'énergie de photon de génération effective est alors  $E_{\text{eff}} = 1,550$  eV, ce qui est légèrement supérieur à l'énergie de photon attendue pour une longueur d'onde de 804 nm pour le laser (cf spectre typique chapitre 1), correspondant à une énergie de photon de 1,546 eV. La longueur du milieu de génération a permis un léger *blue shift* même pour une intensité de génération relativement faible. L'harmonique 15 présente alors une largeur à mi-hauteur de 580 meV et une énergie centrale 160 meV au-dessus de l'énergie du  $1s3p$ .
- Le scan (2) a été effectué dans des conditions permettant un *blue shift* un peu plus fort, on a alors  $E_{\text{eff}} = 1,560$  eV en générant dans du xénon à haute pression et une intensité relativement élevée (iris de 22 mm, 3 mJ d'énergie pour la génération, pour une intensité de  $3,9 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> au foyer). L'harmonique 15 est alors large de 640 meV.
- Le scan (3) a enfin été effectué avec les harmoniques les plus décalées vers le bleu,  $E_{\text{eff}} = 1,578$  eV en générant dans du xénon à haute pression et une intensité élevée (iris de 30 mm, 2 mJ d'énergie, pour une intensité de  $6,0 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> au foyer). L'harmonique 15 est alors large de 730 meV.

En Figure 5.9, nous illustrons le cas le plus *blue shifté* par des images du VMI (somme des images de tout le scan RABBIT dans les conditions (3)). Les pics correspondant à  $1s3p + \text{IR}$  et  $1s4p + \text{IR}$  sont très visibles sur les images obtenues, en particulier après inversion d'Abel Figure 5.9-B : l'énergie de l'harmonique 15 dans ce cas est de 23,67 eV et elle est large de 730 meV (à mi-hauteur), ce qui lui permet d'atteindre les deux résonances.

Pour maximiser la résolution spectrale au niveau de la SB 16, dans la gamme d'énergie 0 à 1 eV, le potentiel du répulseur a été diminué à -1,05 kV, permettant d'imager les électrons de basse énergie sur une plus grande surface du détecteur. Dans ce cas, tous les électrons émis ne sont pas imagés. En particulier, les bandes harmoniques correspondant aux électrons d'énergie supérieure à 10 eV émis dans des angles faibles par rapport à la polarisation IR/XUV ne sont pas visibles. Cependant, les électrons correspondant à ces mêmes énergies

mais émis dans le plan perpendiculaire à la polarisation sont détectés. L'inversion d'Abel appliquée ne permet pas d'attribuer la bonne énergie à ces électrons, qui génèrent alors un fond parasite dans les données.

Dans le cas de la génération dans l'argon (1), la fréquence de coupure est environ à 40 eV, d'où la production d'électrons d'énergie allant jusqu'à 20 eV. Dans le cas de la génération dans le xénon, la fréquence de coupure est beaucoup plus basse, à environ 33 eV : les électrons les plus énergétiques alors produits ont au plus une énergie finale de 8 eV et sont donc bien imagés : leur contribution est prise en compte dans l'inversion d'Abel et ils ne parasitent pas la mesure au niveau de la *sideband* 16.

Une fois les spectrogrammes RABBIT enregistrés, les modules  $B_{16}$  et phases  $C_{16}$  à  $2\omega_0$  sont extraits par transformée de Fourier et montrés sur la Figure 5.10 à différents angles  $\theta$ , calculés analytiquement à partir des projections ( $\alpha_i$ ) sur les polynômes de Legendre selon la méthode détaillée dans le chapitre 4.

Dans cette figure, les données issues de trois spectrogrammes RABBIT dans les conditions de génération (1) à (3) sont concaténées afin de montrer l'évolution du module et de la phase sur un large intervalle. Ces données sont brutes : aucune calibration spectrale ni angulaire (détaillées dans les sections suivantes) n'est appliquée. Les modules  $B_{16}(E, \theta)$  présentent des discontinuités, en particulier entre les scans (1) et (2). Les phases  $-C_{16}(E, \theta)$ , définies à une constante près indépendante de  $\theta$ , ont été décalées verticalement par une certaine quantité pour chaque scan pour assurer une phase à  $0^\circ$  la plus continue possible dans les zones de transitions entre scans. Une fois ce décalage effectué, les phases aux différents angles présentent une continuité remarquable entre deux scans consécutifs.

Pour accéder à l'élément de transition du chemin résonant, deux calibrations sont donc nécessaires : l'une pour s'affranchir de l'amplitude et de la phase spectrales provenant des harmoniques 15 et 17 ; l'autre, pour s'affranchir de la dépendance angulaire et spectrale du paquet d'ondes de référence.

#### 5.3.2 Incertitude associée aux phases extraites

Une incertitude est associée aux phases présentées dans la figure 5.10. Les équations permettant de calculer la dépendance angulaire des phases et amplitudes sont développées au chapitre 4 à la section 4.5.

L'incertitude sur la phase  $C_{16}(E, \theta)$  provient des incertitudes sur les amplitudes  $b_L$  et les phases  $c_L$  de la modulation à  $2\omega_0$  des coefficients  $h_L(E, \theta)$  associés au polynômes de Legendre  $P_L$ .

Après dérivation partielle en chaque coefficient, l'incertitude  $\Delta C_{16}(E, \theta)$  s'écrit

$$\Delta C_{16}(E, \theta) = \sum_L \left[ |x(E, \theta) \sin c_L(E) - y(E, \theta) \cos c_L(E)| \frac{|P_L(\cos \theta)|}{x(E, \theta)^2 + y(E, \theta)^2} \times \Delta b_L(E) + |x(E, \theta) \cos c_L(E) + y(E, \theta) \sin c_L(E)| \frac{|b_L(E) P_L(\cos \theta)|}{x(E, \theta)^2 + y(E, \theta)^2} \times \Delta c_L(E) \right] \quad (5.13)$$

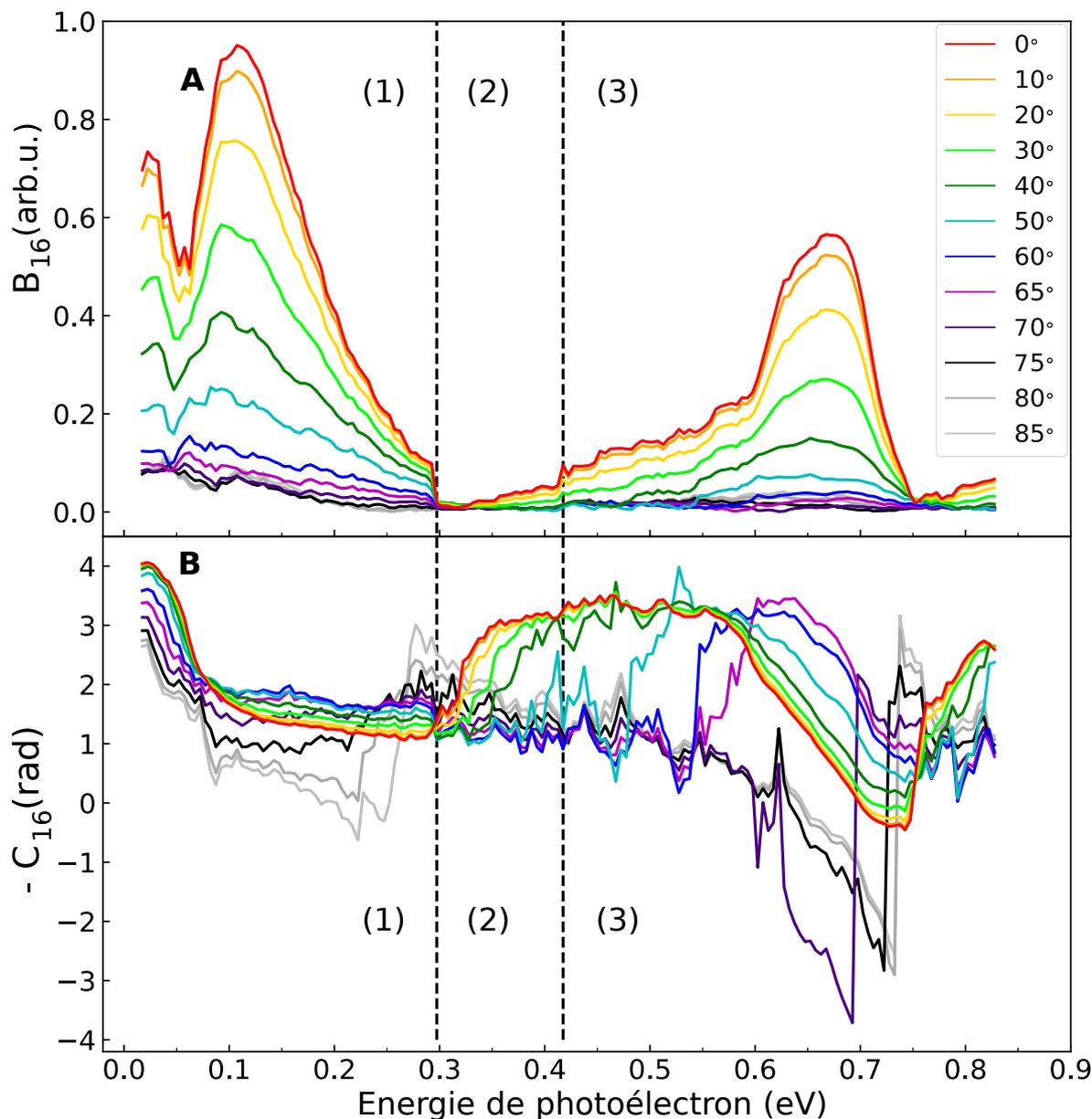


FIGURE 5.10 – Modules (A) et phases (B) à  $2\omega_0$  reconstruits entre  $0$  et  $85^\circ$  à partir des mesures dans les trois conditions de génération (1), (2) et (3), les pointillés correspondant à la séparation entre deux jeux de données. Les phases entre  $0,227$  et  $0,367$  eV sont lissées par une moyenne glissante sur 5 points pour améliorer la lisibilité autour du saut de phase. Ces données "brutes" n'ont pas encore été calibrées spectralement et angulairement.

où  $\Delta b_L(E)$  et  $\Delta c_L(E)$  sont respectivement les incertitudes portant sur les coefficients  $b_L$  et  $c_L$ . Leurs incertitudes sont calculées à partir du rapport signal/bruit du pic à  $2\omega_0$  dans l'analyse de Fourier. Plus de détails sur ces incertitudes sont donnés dans la thèse de Dominique [Platzer \(2020\)](#) (annexe C).

La première ligne de l'expression (5.13) correspond aux incertitudes sur les amplitudes la seconde aux incertitudes sur les phases extraites de la modulation à  $2\omega_0$ .

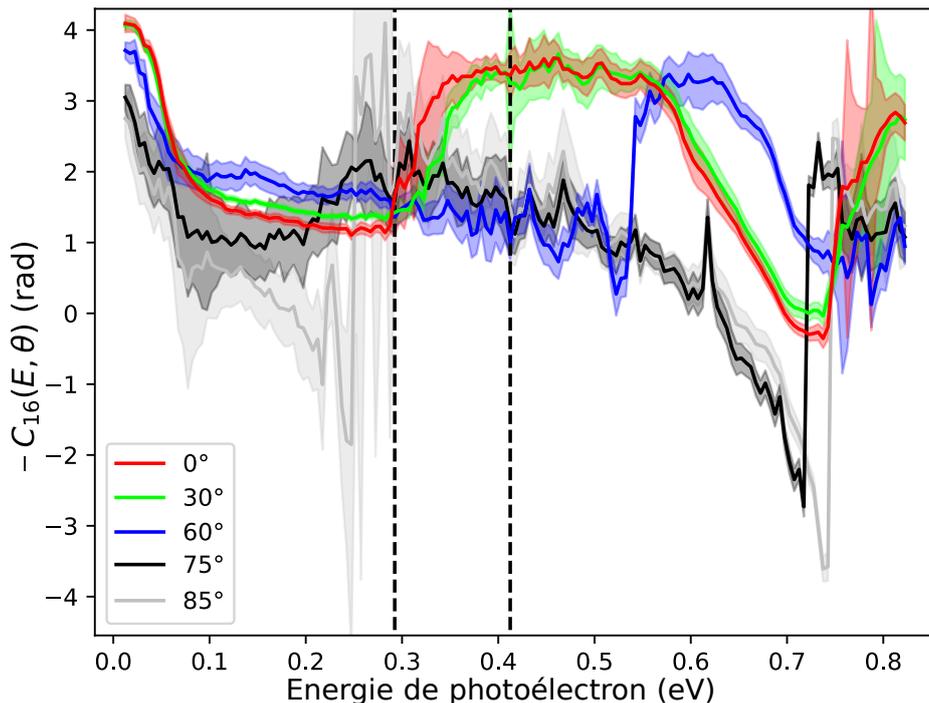


FIGURE 5.11 – Incertitude sur la phase  $C_{16}(E, \theta)$  montrée Figure 5.10 pour quelques valeurs de  $\theta$ . Les pointillés correspondent aux limites entre les trois spectrogrammes concaténés.

Le résultat de ce calcul est montré Figure 5.11. Aux faibles angles (0 à 60°), l'erreur reste faible (inférieure à 250 mrad) excepté dans les sauts de phase inter-résonances où l'annulation de l'amplitude de transition rend le rapport signal/bruit très faible.

L'incertitude augmente lorsque l'on considère des angles plus élevés mais reste inférieure à 300 meV même lorsque le signal est très faible, à l'exception notable du signal entre 70 et 85° dans la gamme 0-0,37 eV. C'est pourquoi les phases à ces angles sont lissées (par une moyenne glissante sur 5 points) entre 0,227 et 0,367 eV dans la Figure 5.10.

Le calcul analytique de la dépendance angulaire des phases est déterminé grâce aux coefficients des polynômes de Legendre. Ceux-ci sont obtenus après inversion d'Abel sur toute la sphère de photoémission, qui présente au total un fort niveau de signal, c'est pourquoi l'erreur reste raisonnable même aux angles où le signal est faible. On peut également noter que les angles les plus élevés (80-85°) ne sont pas ceux où l'amplitude est la plus faible. L'amplitude la plus faible est à l'angle où les ondes partielles  $s$  et  $d$  interfèrent destructivement, soit autour de 70° dans le cas présent (cela dépend de leur poids relatif).

En conclusion, les phases de diffusion extraites par Rainbow RABBIT dans le cas de cette étude sont retrouvées de façon fiable dans la quasi totalité des angles et énergies considérés.

### 5.3.3 Simulations numériques

Des simulations numériques ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration avec le LCPMR par Richard Taïeb et Jérémie Caillat pour appuyer et interpréter nos résultats expérimentaux. Ces simulations sont basées sur la résolution de la TDSE à partir d'un potentiel modèle à un électron actif (*single active electron*) pour l'atome d'hélium.

Le potentiel est écrit, en unités atomiques (Potvliege et al., 2010),

$$V(r) = -\frac{1}{r}(1,23 + 2r) \exp^{-4r} \quad (5.14)$$

où  $r$  est la distance électron-noyau. Les premières énergies propres d'intérêt de ce modèle sont précisées dans le tableau 5.3. L'accord entre les énergies du modèle et les données expérimentales est très bon (écart inférieur à 35 meV).

état	Energie (eV)	
	modèle	NIST (Kramida (2010))
1s <sup>2</sup>	-24,588	-24,587
1s3p	-1,523	-1,491
1s4p	-0,856	-0,836
1s5p	-0.547	-0.542

TABLEAU 5.3 – *Energies propres (eV) pertinentes pour l'hélium modèle et valeurs de référence (expérimentales) fournies par la base de donnée du NIST. Le premier seuil d'ionisation est pris à l'origine de l'échelle d'énergie,  $E = 0$ .*

La photoémission simulée a été obtenue en résolvant la TDSE numériquement (avec un algorithme de Peaceman Rachford (Kulander et al., 1992)) et où l'interaction entre électron et champ électrique est exprimée en jauge vitesse.

Les caractéristiques des impulsions (durée, énergie, largeur spectrale, intensité) sont proches des impulsions expérimentales. L'enveloppe temporelle de l'XUV est gaussienne, tandis que celle de l'IR d'habillage est en  $\sin^2$  (pour ne plus avoir de signal à des grands temps). En particulier, trois simulations ont été effectuées pour trois impulsions XUV différentes, correspondant aux conditions expérimentales (1), (2) et (3) en terme d'énergie de photon et de largeur spectrale. Les intensités choisies permettent de rester dans un régime à deux photons. La fonction d'onde est projetée sur les deux moments angulaires  $\ell = 0$  et  $\ell = 2$ , ce qui est suffisant pour décrire toute sa dynamique.

### 5.3.4 Accès au POE résonant

Dans cette section, l'extraction de l'amplitude de transition du paquet d'ondes résonant  $M(E, \theta)$  à partir de  $B_{16}(E, \theta)$  et  $C_{16}(E, \theta)$  est détaillée.

Pour prendre en compte la contribution de la source XUV et de l'onde de référence sur les observables, les amplitudes (i.e. la composante continue et l'amplitude d'oscillation à  $2\omega_0$ ) et phases définies dans les équations (5.12) sont décomposées en :

$$A_{16}(E, \theta) = |\mathcal{A}(E, \theta)|^2 + |\mathcal{A}_{\text{ref}}(E, \theta)|^2 \quad (5.15)$$

### 5.3. Cas de l'hélium résonant

$$B_{16}(E, \theta) = 2|\mathcal{A}(E, \theta)||\mathcal{A}_{\text{ref}}(E, \theta)| \quad (5.16)$$

$$-C_{16}(E, \theta) = \arg \mathcal{A}(E, \theta) - \arg \mathcal{A}_{\text{ref}}(E, \theta) \quad (5.17)$$

où  $\mathcal{A}(E, \theta)$  et  $\mathcal{A}_{\text{ref}}(E, \theta)$  sont les amplitudes *effectives* associées respectivement aux processus résonant et de référence. Ces amplitudes encodent les amplitudes de transitions  $M(E, \theta)$  et  $M_{\text{ref}}(E, \theta)$ , mais dépendent également des impulsions IR et XUV (Jiménez-Galán et al., 2016 ; Vacher et al., 2017).

Lorsque les deux impulsions sont larges spectralement, comme cela peut être le cas lors de transitions à deux photons XUV-XUV – par exemple dans Ishikawa et Ueda (2012) ou Boll et al. (2019), où la compétition entre les transitions résonantes et non résonantes structure fortement la distribution angulaire de photoélectrons –, il est difficile de séparer les différentes contributions.

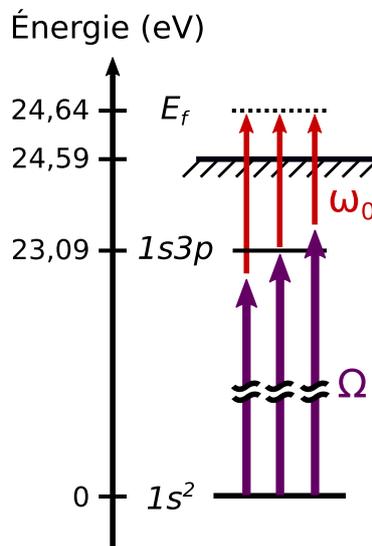


FIGURE 5.12 – Représentation schématique des effets d'impulsion finie. D'après Platzter (2020).

Dans le cas intermédiaire où l'une des impulsions est beaucoup plus étroite spectralement que l'autre, comme c'est le cas pour nos mesures puisque l'IR est beaucoup plus fin que les harmoniques, il est possible de factoriser certains termes même si une énergie de photoélectron  $E_f$  peut être obtenue pour plusieurs couples de pulsations XUV/IR ( $\Omega, \omega_0$ ), notés aussi ( $\Omega, E_f - \Omega$ ). L'amplitude effective  $\mathcal{A}$  à cette énergie est proportionnelle à l'intégrale sur tous les couples possibles (Jiménez-Galán et al., 2016) et s'écrit :

$$\mathcal{A}(E_f) = -i \int_{-\infty}^{+\infty} d\Omega F^{\text{IR}}(E_f - \Omega) F^{\text{XUV}}(\Omega) M(E_g + \Omega, \theta), \quad (5.18)$$

avec  $F^{\text{IR}}$  et  $F^{\text{XUV}}$  les amplitudes spectrales des impulsions IR et XUV respectivement, et  $E_g = 0$  pour adopter la même convention que sur la Figure 5.12.

L'IR étant supposé beaucoup plus étroit spectralement que l'XUV, ce dernier peut être considéré comme constant et sortir de l'intégrale :

$$\mathcal{A}(E_f) = -iF^{\text{XUV}}(E_f - \omega_0) \int_{-\infty}^{+\infty} d\Omega F^{\text{IR}}(E_f - \Omega) M(E_g + \Omega, \theta). \quad (5.19)$$

Cette intégrale devient alors le produit de convolution de l'amplitude de transition à deux photons  $M(E, \theta)$  avec l'impulsion IR  $F^{\text{IR}}$ . Cette convolution est appelée *effet d'impulsion finie*.

Pour simplifier l'analyse, nous allons supposer une monochromaticité de l'IR, qui est en fait un prérequis pour exprimer l'oscillation RABBIT avec l'équation (5.12). Le fait que ceci ne soit pas tout à fait exact a pour conséquence que les structure spectrales sont lissées. Cela n'a pas de conséquence significative concernant leur interprétation puisque l'IR (de largeur spectrale  $\sim 70$  meV) reste beaucoup plus fin que l'XUV (de largeur spectrale supérieure ou égale à 500 meV), ce qui est confirmé par les simulations.

Les factorisations suivantes peuvent alors être menées :

$$\mathcal{A}(E, \theta) \propto F(\Omega)F(\omega_0)M(E, \theta) \quad (5.20)$$

$$\mathcal{A}_{\text{ref}}(E, \theta) \propto F(\Omega_{\text{ref}})F(\omega_0)M_{\text{ref}}(E, \theta), \quad (5.21)$$

où  $F(\Omega)$ ,  $F(\Omega_{\text{ref}})$  et  $F(\omega_0)$  correspondent aux amplitudes du champ électrique aux fréquences contribuant à l'état final (les exposants XUV et IR sont maintenant omis) (Véniard et al., 1996 ; Paul et al., 2001).

En combinant les équations (5.20), (5.21) avec l'expression des observables (5.16) et (5.17),  $M(E, \theta)$  peut s'écrire comme le complexe :

$$M(E, \theta) \propto \frac{1}{M_{\text{ref}}(E, \theta)^*} \times \frac{e^{-i[\phi(\Omega) - \phi(\Omega_{\text{ref}})]}}{|F(\Omega)||F(\Omega_{\text{ref}})||F(\omega_0)|^2} \times B_{16}(E, \theta) e^{-iC_{16}(E, \theta)} \quad (5.22)$$

où \* note le complexe conjugué,  $\phi(\Omega) = \arg F(\Omega)$  et  $\phi(\Omega_{\text{ref}}) = \arg F(\Omega_{\text{ref}})$  sont respectivement les phases des harmoniques H15 et H17 impliquées dans le processus résolvant et de référence et où les énergies sont liées par la relation  $E = \Omega_{\text{ref}} - \omega_0 - I_p(\text{He}) = \Omega + \omega_0 - I_p(\text{He})$ . On peut noter que le terme  $|F(\omega_0)|$  est considéré comme indépendant de l'énergie finale  $E$  car  $\omega_0$  est fixé.

Comme nous le verrons par la suite, prendre en compte le premier terme du produit (5.22) revient à effectuer une calibration angulaire, tandis que le second terme correspond à une calibration spectrale qui permettront d'enfin accéder à  $M(E, \theta)$  à partir de  $B_{16}(E, \theta)$  et  $-C_{16}(E, \theta)$ .

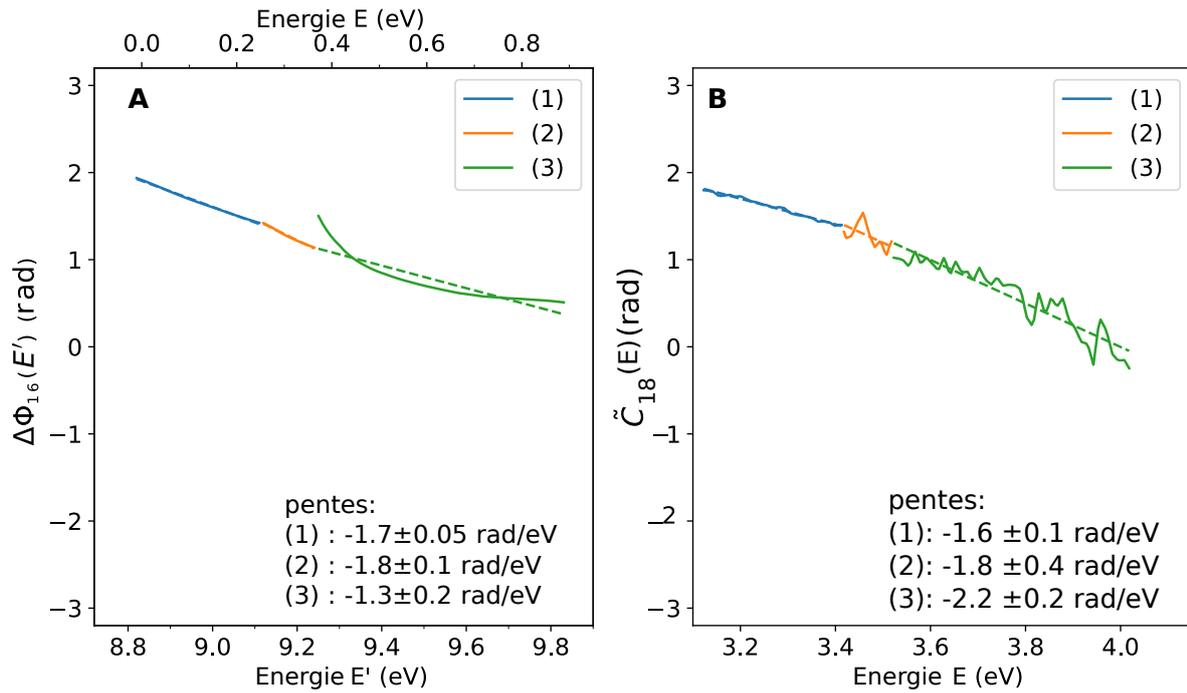


FIGURE 5.13 – Phases mesurées par Rainbow RABBIT pour les trois scans (A) dans l'argon dans le MBES au niveau de la SB 16 et (B) dans l'hélium dans le VMI au niveau de la SB 18 et pentes correspondantes.

### 5.3.4.1 Calibration spectrale

#### Calibration de la source XUV

Les harmoniques H15 et H17 contribuant à l'état final sont complètement caractérisées spectralement par le MBES situé en amont du VMI. Leurs intensités et phases ont varié lors des différentes mesures du fait des modifications importantes des conditions de génération, d'où la nécessité de s'en affranchir. Leurs intensités correspondent alors à

$$|F(\Omega)| \propto \sqrt{I_{15}(E' - \hbar\omega_0)} \quad (5.23)$$

$$|F(\Omega_{\text{ref}})| \propto \sqrt{I_{17}(E' + \hbar\omega_0)} \quad (5.24)$$

où  $I_{15}(E' - \hbar\omega_0)$  et  $I_{17}(E' + \hbar\omega_0)$  sont les intensités mesurées dans le MBES par photoionisation de l'argon, translatées de l'énergie adéquate pour ramener l'intensité au niveau de la SB 16. L'énergie de photoélectron dans l'argon correspondant à l'énergie  $E$  dans l'hélium s'écrit :

$$E' = E + I_p(\text{He}) - I_p(\text{Ar}) \quad (5.25)$$

comme étant l'énergie de photoélectron dans le MBES correspondant à l'énergie de photoélectron  $E$  dans le VMI.

La phase relative des harmoniques est également à prendre en compte pour calibrer spectralement  $C_{16}(E, \theta)$ . Elle est également accessible grâce aux mesures Rainbow RABBIT intégrées angulairement dans l'argon. La phase RABBIT obtenue  $\Delta\varphi_{16}(E')$  dans le MBES est alors :

$$\Delta\varphi_{16}(E') = -\phi(\Omega) + \phi(\Omega_{\text{ref}}) + \Delta\theta_{\text{at}}(E') \quad (5.26)$$

où  $-\phi(\Omega) + \phi(\Omega_{\text{ref}})$  est la différence de phase entre les harmoniques 15 et 17 et  $\Delta\theta_{\text{at}}(E')$  est la phase atomique provenant de la photoionisation de l'argon.

Ces phases sont montrées dans la Figure 5.13 A pour les trois scans utilisées dans la Figure 5.10.  $\Delta\theta_{\text{at}}(E')$  n'est pas constante sur toute la gamme spectrale considérée : notamment, elle est à l'origine de la déformation de  $\Delta\varphi_{16}(E')$  pour le scan (3) (en vert sur la Figure 5.10 A). Cette déformation est la signature de la présence de la résonance  $3s^{-1}4p$  de l'argon, située à 26,62 eV, (Kotur et al., 2016 ; Turconi et al., 2020) excitée par l'harmonique 17 quand elle est suffisamment décalée vers le bleu et affectant la SB 16 autour de l'énergie  $E' = 9,34$  eV.

En dehors de cette structure parasite, on observe que les phases mesurées par Rainbow RABBIT dans l'argon évoluent linéairement au sein de la SB 16.

Les phases mesurées dans l'argon Figure 5.13 A présentent ainsi des pentes  $\alpha_{16}$  d'environ -1,8 rad/eV. Son origine la plus probable est le *chirp* harmonique, qui induit une phase spectrale quadratique dans chaque harmonique. En l'absence de *blue shift*, deux harmoniques consécutives présentent des phases spectrales similaires et ainsi la phase de la *sideband* est essentiellement constante. En revanche, si l'IR de génération (et les harmoniques) sont décalés vers le bleu, mais pas l'IR d'habillage, la phase de la *sideband* présente une dépendance spectrale linéaire dont la pente est proportionnelle au décalage en fréquence (Busto et al., 2018).

Pour conforter cette interprétation, on évalue les pentes des phases dans la *sideband* adjacente 18 – que l'on considère ici dans le VMI, la SB 18 mesurée dans le MBES dans l'argon étant également affectée par la résonance  $3s^{-1}4p$ . Cette mesure est effectuée simultanément dans le VMI et le MBES pour les trois scans. Les phases obtenues, notées  $\tilde{C}_{18}(E, \theta)$ , sont montrées Figure 5.13 B. Elles varient légèrement entre deux séries de mesures mais sont également de -1,8 rad/eV en moyenne dans les différents scans, ce qui confirme l'évaluation menée dans le MBES. C'est ainsi cette valeur de pente  $\alpha_{16} = -1,8$  rad/eV qui sera retenue et soustraite des données pour calibrer spectralement les phases détectées dans le VMI pour les trois séries de mesure. La pente extraite des phases, que ce soit dans le MBES ou le VMI, augmente légèrement avec le *blue shift*, ce qui est cohérent avec les résultats montrés dans (Busto et al., 2018).

### Calibration de la dépendance spectrale de la transition de référence

Le processus de référence, (17-1), est une transition à deux photons à travers un continuum dépourvu de structure particulière. Ainsi, son module  $|M_{\text{ref}}(E, \theta)|$  et sa phase  $\arg M_{\text{ref}}(E, \theta)$  peuvent être considérés comme constants spectralement dans la *sideband* 16.

### 5.3. Cas de l'hélium résonant

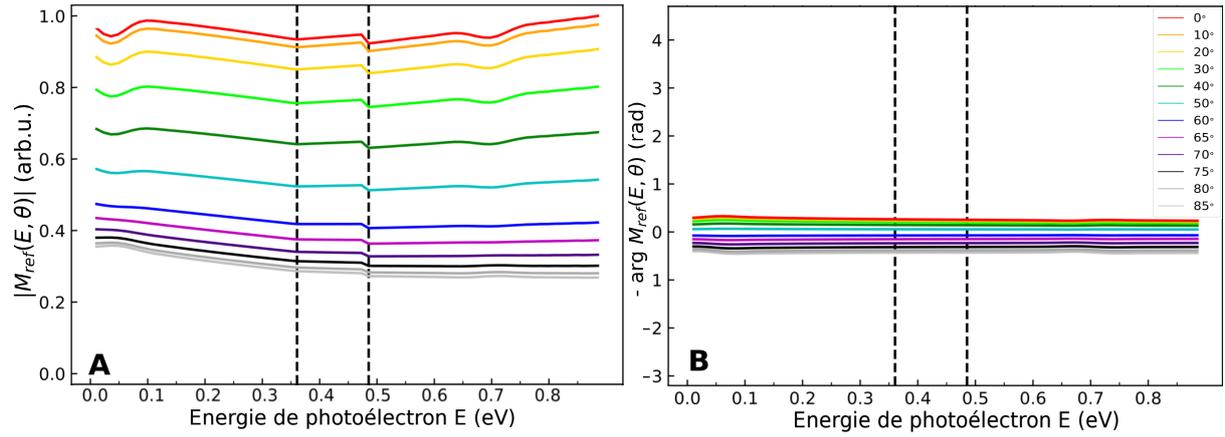


FIGURE 5.14 – *Module (A) et phase (B) simulés pour la transition de référence au sein de la SB 16 pour des angles variant de 0 à 85°. Lignes verticales pointillées : limites de concaténation des trois simulations différentes, équivalentes aux trois scans expérimentaux (voir section 5.3.3).*

Cette supposition est validée par des simulations, montrées Figure 5.14 A et B, qui montrent de faibles variations de l'amplitude et aucune variation de phase de l'onde de référence entre 0 et 0,85 eV. Ceci peut être appuyé expérimentalement par l'observation de variations négligeables de la phase spectrale observées dans la Figure 5.13 B – à l'exception de la pente linéaire discutée précédemment.

Ainsi, l'amplitude de transition recherchée peut à présent s'écrire

$$M(E, \theta) = \mathcal{D}(\theta) \times \frac{e^{i\alpha_{16}E'}}{\sqrt{I_{15}(E' - \hbar\omega_0)I_{17}(E' + \hbar\omega_0)}} \times B_{16}(E, \theta) e^{-iC_{16}(E, \theta)}. \quad (5.27)$$

Le facteur  $\mathcal{D}(\theta)$  est constant spectralement. Il englobe l'intensité du champ IR, les facteurs de proportionnalité implicite des équations (5.22), (5.23) et (5.24) ainsi que l'amplitude de la transition de référence. Sa dépendance en  $\theta$ , discutée dans la section suivante, provient exclusivement de la dépendance angulaire de l'amplitude de transition  $M_{\text{ref}}(E, \theta)$ .

#### 5.3.4.2 Calibration angulaire

On cherche dès lors à évaluer la dépendance angulaire de  $\mathcal{D}$ . Les simulations présentées Figure 5.14 montrent que cette dépendance est non-nulle : la phase décroît de 0,7 rad entre 0 et 85° et son module est divisé par trois dans ce même intervalle. Ceci est attendu, connaissant les règles de propension de Fano pour les transitions à deux photons (Busto et al., 2019), qui favorisent certes un état final  $s$  plutôt que  $d$  dans le cas de l'émission d'un photon IR mais sans pour autant éliminer complètement la contribution  $d$  et donc la dépendance angulaire de l'amplitude de transition (17-1).

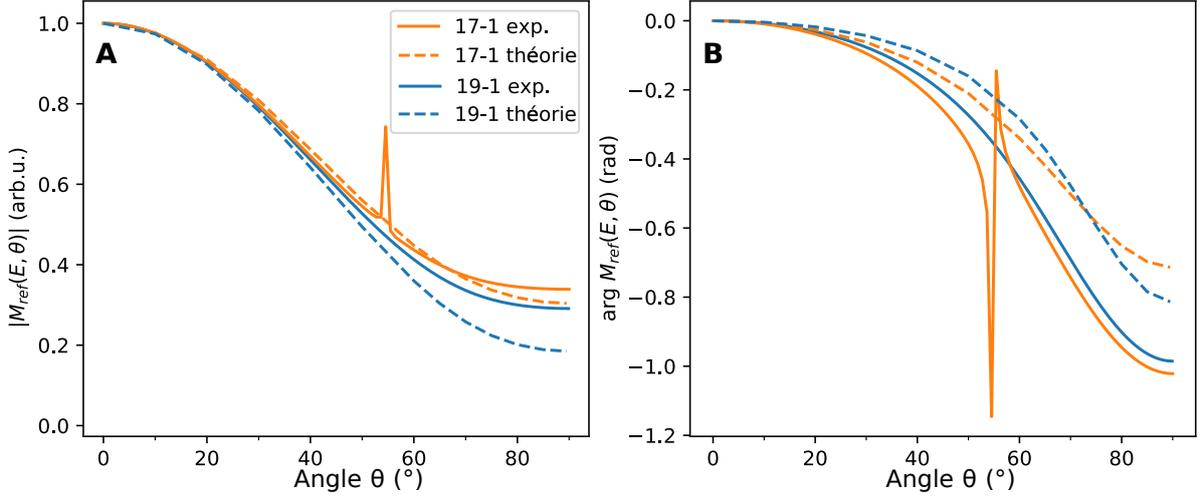


FIGURE 5.15 – Dépendances angulaires expérimentales (traits pleins) et théoriques (pointillés) du module (A) et de la phase (B) de la transition de référence (17-1) et de son substitut, la transition (19-1).

### Calibration par un POE de substitution

La SB 16 est trop perturbée pour pouvoir y appliquer un ajustement des  $(h_i)$  comme évoqué dans la section 5.2.3 et dans Fuchs et al. (2020). Cependant, il est possible d'approcher la dépendance angulaire de  $M_{\text{ref}}$  avec celle du paquet d'ondes (19-1), susceptible de présenter une dépendance angulaire très similaire à (17-1). L'ajustement des  $(h_i(E, \theta))$  de la SB 18 est possible, car elle est nettement moins structurée et présente un bon niveau de signal/bruit. Pour ce faire, la SB 18 est intégrée spectralement sur 500 meV avant d'y appliquer l'ajustement (à sept paramètres comme détaillé dans la section 5.2.3).

Cela nous permet d'extraire les amplitudes complexes  $\mathcal{M}_{19-1}^{(d)}$  et  $\mathcal{M}_{19-1}^{(s)}$ , dont les modules et phases sont présentés tableau 5.2.

On peut alors écrire

$$\mathcal{D}(\theta) \propto \frac{1}{[M_{\text{ref}}(E, \theta)]^*} \propto \frac{1}{[\mathcal{M}_{19-1}^{(s)}/\mathcal{M}_{19-1}^{(d)}]^* \times Y_{00}(\theta) + Y_{20}(\theta)}. \quad (5.28)$$

Seul le rapport des amplitudes partielles complexes joue un rôle dans la dépendance angulaire de  $\mathcal{D}$ .

Finalement, les deux calibrations (spectrale et angulaire) permettent d'accéder aux amplitudes de transition recherchées par la relation

$$M(E, \theta) = \mathcal{N} \times \frac{1}{[\mathcal{M}_{19-1}^{(s)}/\mathcal{M}_{19-1}^{(d)}]^* + \sqrt{5/4}(3 \cos^2 \theta - 1)} \times \frac{e^{i\alpha_{16}E'}}{\sqrt{I_{15}(E' - \hbar\omega_0)I_{17}(E' + \hbar\omega_0)}} \times B_{16}(E, \theta) e^{-iC_{16}(E, \theta)} \quad (5.29)$$

où  $\mathcal{N}$  est une constante (spectrale et angulaire). Les modules et phases du POE résonant présentés ci-après (Figure 5.17) ont été obtenus avec cette formule.

La pertinence du choix de (19-1) comme POE de substitution est illustrée Figure 5.15. Cette figure montre que la variation angulaire de l'onde (19-1) en module (A) et phase (B) déterminée expérimentalement (trait plein bleu) est très similaire à la dépendance attendue théoriquement pour (19-1) (pointillés bleus) d'une part et celle attendue théoriquement pour (17-1) (pointillés orange) d'autre part.

#### Evaluation indépendante de la calibration angulaire

Déterminer une calibration angulaire exclusivement à partir de données expérimentales est l'une des nouveautés de ces travaux et d'une importance capitale pour pouvoir qualifier cette expérience de *complète*. Pour confirmer cette calibration angulaire, une autre méthode complètement indépendante de la procédure décrite précédemment est employée. Elle nécessite cependant une connaissance *a priori* du système étudié pour reconstruire la dépendance angulaire de l'amplitude de référence.

Nous verrons dans la partie 5.3.6 qu'à une énergie particulière du spectre notée  $E_0^{(s)}$ , la composante  $s$  du paquet d'ondes s'annule, ne laissant subsister que la composante  $d$ .  $E_0^{(s)}$  est identifiée sur les données expérimentales comme étant l'énergie où le paquet d'ondes à  $\theta_m = 54,7^\circ$  s'annule et présente un saut de phase de  $\pi$  rad, ce qui est observé à 0,547 eV (ce qui est également en accord avec la décomposition en ondes partielles montrée Figure 5.18). Dans les données simulées, l'énergie d'annulation est à 0,47 eV.

A cette énergie, la forme de  $M(E_0^{(s)}, \theta)$  est uniquement déterminée par  $Y_{20}(\theta)$ , et la dépendance angulaire observée dans  $B_{16}(E_0^{(s)}, \theta)$  et  $C_{16}(E_0^{(s)}, \theta)$  est attribuée à  $M_{\text{ref}}(E, \theta)$  : pour accéder à ce dernier, il suffit de normaliser  $M(E_0^{(s)}, \theta)$  par  $Y_{20}(\theta)$ . Ainsi, la dépendance angulaire de  $\mathcal{D}$  peut être retrouvée par la relation

$$\mathcal{D}(\theta) \propto \frac{1}{[M_{\text{ref}}(E_0^{(s)}, \theta)]^*} \propto Y_{20}(\theta) \times \frac{e^{+iC_{16}(E_0^{(s)}, \theta)}}{B_{16}(E_0^{(s)}, \theta)}. \quad (5.30)$$

Cette dépendance angulaire est évaluée à une énergie spécifique mais s'applique sur toutes les énergies  $E$  au sein de la SB 16 (comme discuté à partir de la Figure 5.14). La dépendance angulaire du module et de la phase de l'onde de référence ainsi retrouvés sont montrés (traits pleins oranges) Figure 5.15. A l'exception d'aberrations numériques autour de l'angle d'annulation de  $Y_{20}$ , noté  $\theta_m$ , cette dépendance angulaire est en excellent accord avec celle qui a été déterminée à partir de (19-1). De ce fait, la calibration angulaire est effectuée à partir de la dépendance angulaire du module et de la phase de l'amplitude de transition (19-1).

#### Résultat des calibrations

Le résultat des calibrations spectrales et angulaires est présenté Figure 5.16 où les modules et phases de  $M(E, \theta)$  sont comparés à  $|B_{16}(E, \theta)|$  et  $-C_{16}(E, \theta)$  (obtenus par analyse Rainbow RABBIT des oscillations). Les données avant calibration présentent déjà l'es-

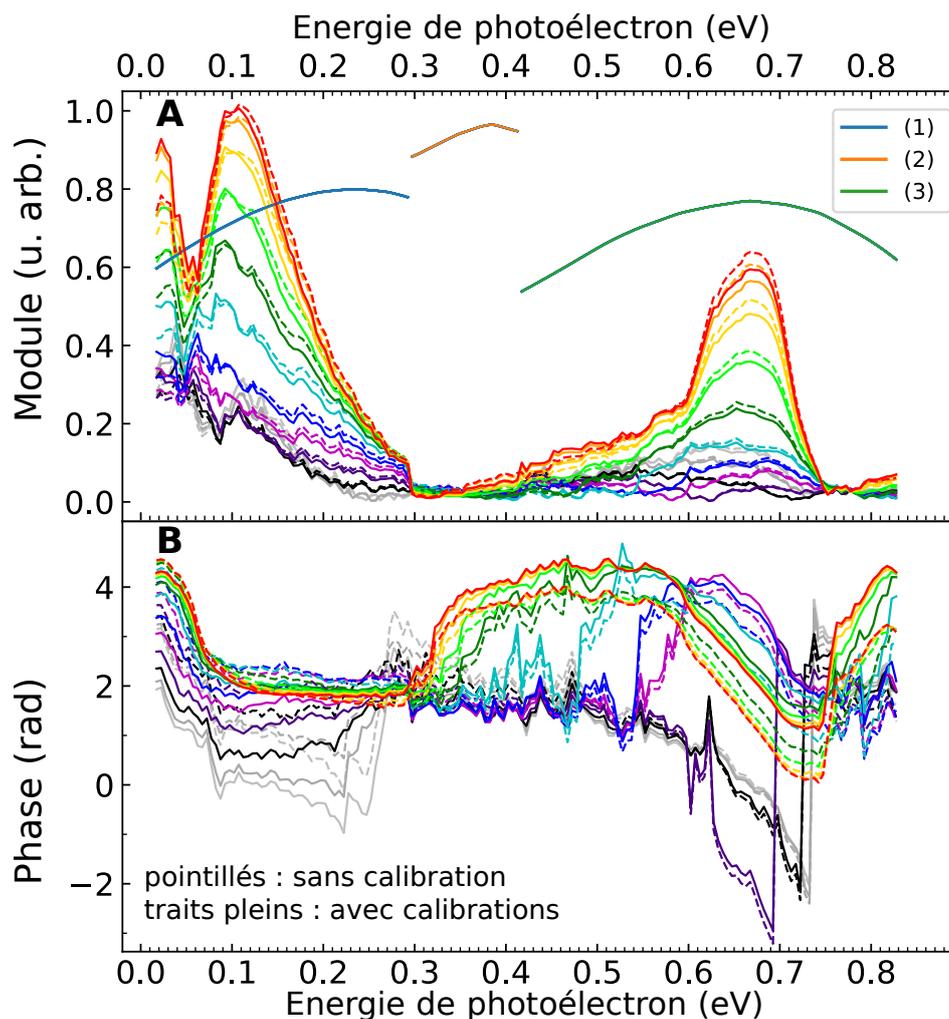


FIGURE 5.16 – Résultat des calibrations angulaires et spectrales. Comparaison des amplitudes de transitions intrinsèques  $M(E, \theta)$  (traits pleins) avec les données brutes Rainbow RABBIT initiales (pointillés). (A) Modules  $|M(E, \theta)|$  et  $|B_{16}(E, \theta)|$  (B) phases  $-\arg M(E, \theta)$  et  $-C_{16}(E, \theta)$ . Les traits pleins (bleu, orange, vert) en (A) représentent le facteur  $\sqrt{I_{15}I_{17}}$  mesuré dans le MBES pour les scans (1) à (3), utilisés dans l'équation (5.27) pour la calibration spectrale par la source XUV.

sentiel des structures angulaires et spectrales de la transition résonante, ce qui souligne la pertinence du choix de la transition (17-1) comme référence : elle introduit de faibles distorsions qui peuvent être calibrées.

Les amplitudes mesurées pour les pics issus de  $1s3p$  et  $1s4p$  peuvent également être comparées à la littérature. Dunning et Stebbings (1974) ont ainsi évalué la section efficace de photoionisation à un photon de l'hélium, notamment des états  $1s3p$  et  $1s4p$ . Le rapport d'amplitude entre les sections efficaces des états  $1s3p$  et  $1s4p$  donné par cette référence est de  $2,2 \pm 0,4$ , ce qui proche du rapport d'amplitude de 1,7 obtenu expérimentalement à  $0^\circ$ . Même si les amplitudes mesurées ici sont issues d'un processus à deux photons, cette comparaison permet de conforter la calibration par l'amplitude de l'XUV entre les différents scans.

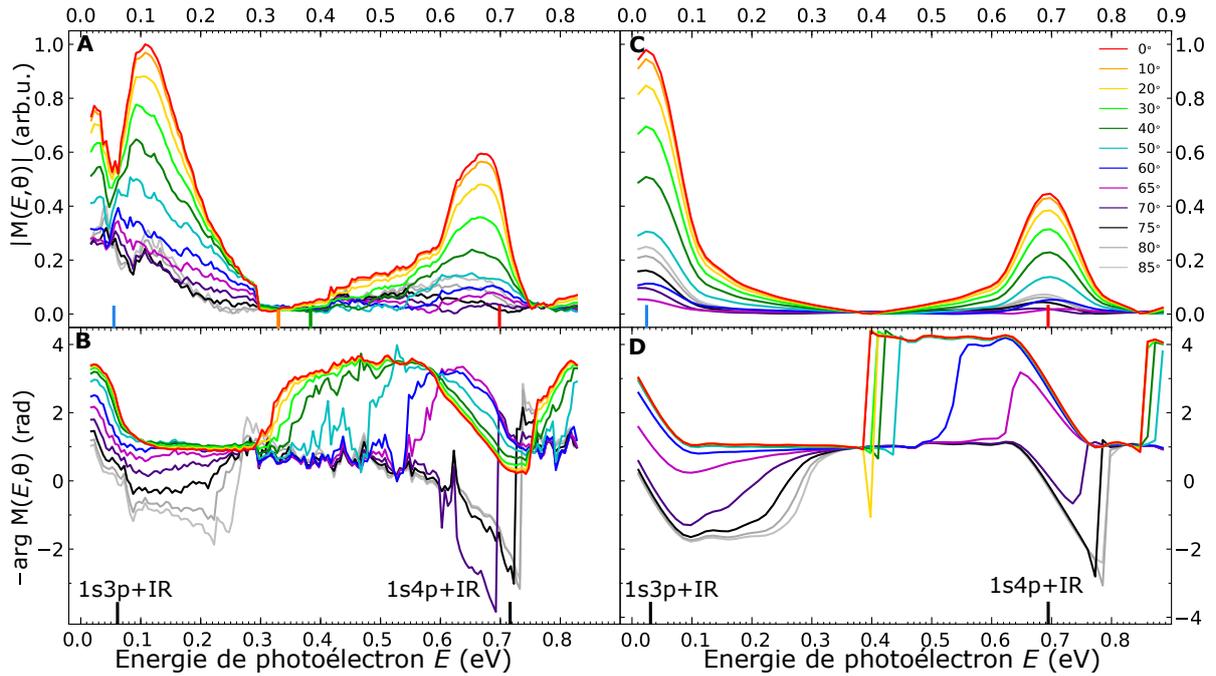


FIGURE 5.17 – Amplitude de transition à deux photons du processus résonant (15+1). (A-B) : Variation spectrale du module et de la phase de  $M(E, \theta)$  après calibration des données extraites par analyse Rainbow RABBIT des spectrogrammes. (C-D) : Variation spectrale du paquet d'ondes résonant  $M(E, \theta)$  simulé. Toutes les phases sont montrées avec un signe inversé pour une meilleure lisibilité.

### 5.3.5 Résultats de la reconstruction

Les résultats expérimentaux calibrés sont présentés Figure 5.17 A et B. Ils sont une mine d'information sur la photoémission de l'hélium près des résonances. Comme on le voit, ils contiennent un grand nombre de structures spectrales et angulaires.

Spectralement, aux énergies proches de  $1s3p + \hbar\omega_0$  et  $1s4p + \hbar\omega_0$ , l'amplitude augmente fortement et un saut de phase d'amplitude relativement progressif d'environ  $-\pi$  rad apparaît pour tous les angles. Entre les deux énergies résonantes, de 0,3 à 0,5 eV pour  $1s3p - 1s4p$  et de 0,7 à 0,8 eV pour  $1s4p - 1s5p$ , des sauts de phase d'environ  $+\pi$  rad, très raides, apparaissent également pour les angles de  $0^\circ$  à  $65^\circ$ , mais pas au-delà. Contrairement aux sauts spectraux associés à un état lié, ces sauts raides ont lieu à des énergies croissantes pour des angles croissants.

Angulairement (à énergie de photoélectron fixée), ce dernier effet se traduit donc par un saut de phase angulaire se décalant vers les grands angles quand l'énergie augmente de 0,3 à 0,5 eV. Dans les résonances par contre, un saut de phase angulaire apparaît autour de  $70^\circ$  et s'y maintient dans toute la zone résonante.

Les modules et phases des dipôles calculés par résolution de la TDSE sont projetés sur ces mêmes angles pour comparaison avec les données expérimentales et sont montrés en figure 5.17D-E. Ils présentent un accord remarquable avec les résultats expérimentaux et permettent d'en détailler les spécificités.

Les amplitudes autour du pic  $1s4p$  (de 0,6 à 0,85 eV) sont très bien reproduites. La forme du pic ainsi que son évolution angulaire sont très similaires dans les simulations et dans les données expérimentales. On observe en particulier que l'amplitude décroît avec l'angle d'émission entre 0 et 70°, où elle est très faible, puis réaugmente à partir de 80°.

L'amplitude du pic  $1s3p$  est plus large dans les données expérimentales que dans les données théoriques et présente un trou exactement à l'énergie  $1s3p + \text{IR}$ . L'origine de cette différence n'est pas complètement déterminée, mais plusieurs différences entre expérience et simulations peuvent être à son origine. Notamment, l'IR d'habillage était légèrement *chirpé* dans l'expérience, ce qui n'est pas pris en compte dans les simulations actuelles. Le scan (1), qui est utilisé dans les données montrées ici de 0 à 0,29 eV, était de plus sujet à un bruit parasite lié à la présence d'électrons d'énergie cinétique élevée. Ceci est également une explication au niveau de signal élevé aux grands angles dans le pic  $1s3p + \hbar\omega_0$ , qui n'est pas identique aux données issues des simulations.

L'évolution des phases expérimentales est très bien reproduite dans les deux dimensions. Dans les résonances, les sauts de phases sont lissés sur une largeur spectrale d'environ 100 meV i.e. de l'ordre de la largeur spectrale de l'IR (cf effets d'impulsion finie discutés en section 5.3.4). Entre les résonances, par contre, ils restent extrêmement abrupts. Les sauts expérimentaux dans la résonance  $1s4p$  sont très similaires, avec une amplitude légèrement amplifiée à 3,3 rad. Ils présentent aussi une légère dépendance angulaire entre 0 et 65°, absente dans la théorie. Dans la résonance  $1s3p$ , les sauts semblent plus abrupts et d'amplitude plus faible, 2,6 rad, potentiellement due à la proximité du seuil. L'évolution angulaire est aussi plus progressive que la théorique. Entre les résonances, les sauts spectraux expérimentaux sont plus lissés que les théoriques et plus étalés en énergie pour les différents angles.

En ce qui concerne les positions spectrales des différentes structures, les énergies des résonances sont décalées de  $\sim 30$  meV entre la théorie et les données expérimentales (ce qui est déjà montré section 5.3.3). Les sauts de phases inter-résonants sont plus décalés spectralement : à 0°, le saut de phase a lieu à 0,32 eV dans les données expérimentales et 0,39 eV dans les données théoriques; cette différence s'accroît lorsque l'on considère les sauts à des angles plus élevés.

Le saut de phase de  $\pi$  rad associé à la transition à deux photons passant par l'état  $1s3p$  a ainsi pu être sondé dans sa totalité grâce à la technique Rainbow RABBIT, ce qui permet de compléter les résultats montrés par Swoboda et al. (2010). La largeur spectrale du saut de phase mesuré, 80 meV, est également plus étroite que celle obtenue par ces derniers (qui mesuraient la moitié du saut de phase sur 120 meV) : la résolution spectrale de nos mesures est donc plus élevée.

### 5.3.6 Interprétation

#### 5.3.6.1 Amplitudes et phases des ondes partielles

Ces dépendances spectrales et angulaires montrent que la photoémission est fortement anisotrope. Pour les interpréter, l'amplitude de transition est décomposée en ondes partielles

$$M(E, \theta) = M_0(E)Y_{00}(\theta) + M_2(E)Y_{20}(\theta), \quad (5.31)$$

où les  $M_\ell(E)$  sont les éléments de matrice associés à chaque moment angulaire final  $\ell$  ( $\ell = 0$ , onde  $s$  et  $\ell = 2$ , onde  $d$ ).

On se place dans le cas de l'ionisation à deux photons pour des champs XUV et IR polarisés selon  $\hat{z}$  et de pulsations respectives  $\Omega$  et  $\omega_0$ . Le moment de transition pour chaque onde partielle  $\ell$  depuis l'état lié  $|1s^2\rangle$  d'énergie  $E_{1s^2}$  vers l'état libre  $|1sE\ell\rangle$  d'énergie  $E = E_{1s^2} + \Omega + \omega_0$  peut s'écrire, en unités atomiques (Dahlström et al., 2013) :

$$M_\ell(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_v \frac{\langle 1sE\ell | \hat{z} | v \rangle \langle v | \hat{z} | 1s^2 \rangle}{E_{1s^2} - E_v + \Omega + i\epsilon}. \quad (5.32)$$

ce qui correspond à la somme-intégrale sur tous les états intermédiaires  $v$  d'énergie  $E_v > E_{1s^2}$  possibles, liés ou du continuum.

Dans le cas qui nous intéresse, où le photon XUV se situe dans la zone spectrale autour des états  $1s3p$  à  $1s5p$ , les trois termes correspondants dominent la somme et les amplitudes partielles définies dans l'équation (5.32) peuvent être approchées sous la forme :

$$M_\ell(E) \approx \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{n=3}^5 \frac{\langle 1sE\ell | \hat{z} | 1snp \rangle \langle 1snp | \hat{z} | 1s^2 \rangle}{E_{1s^2} - E_{1snp} + \Omega + i\epsilon}. \quad (5.33)$$

Dans le cas expérimental comme simulé, les champs XUV et IR sont de durée finie et donc présentent une largeur spectrale finie, ce qui lisse les sauts spectraux dus au changements de signe dans l'équation (5.33).

Les amplitudes et phases des ondes partielles qui constituent le POE final,  $s$  ( $\ell = 0$ ) et  $d$  ( $\ell = 2$ ) peuvent être extraits en projetant les amplitudes expérimentales calibrées sur les vecteurs orthonormés ( $Y_{00}$ ,  $Y_{20}$ ). Les résultats de ces projections sont comparés aux simulations dans la Figure 5.18.

Les tendances de ces projections sont clairement visibles sur les données théoriques, Figure 5.18C-D. Les modules et phases des amplitudes  $s$  et  $d$  du chemin de référence (17-1) (en bleu) ne présentent aucune variation spectrale entre 0 et 0,85 eV. L'onde  $s$ , isotrope, domine de plus le paquet d'ondes de référence. Au contraire, le POE d'intérêt présente, pour chacun de ses canaux, des sauts de phases de  $\pi$  rad aux énergies résonantes ( $E = 0,06$  eV et  $0,71$  eV) accompagnés de fortes variations de son module. Ces sauts de phase correspondent à l'annulation accompagnée d'un changement de signe du dénominateur de l'équation (5.33) lorsque la fréquence  $\Omega$  entre en résonance avec un des niveaux  $1snp$ . Entre deux résonances, deux contributions de signes opposés dominent la somme (5.33) et

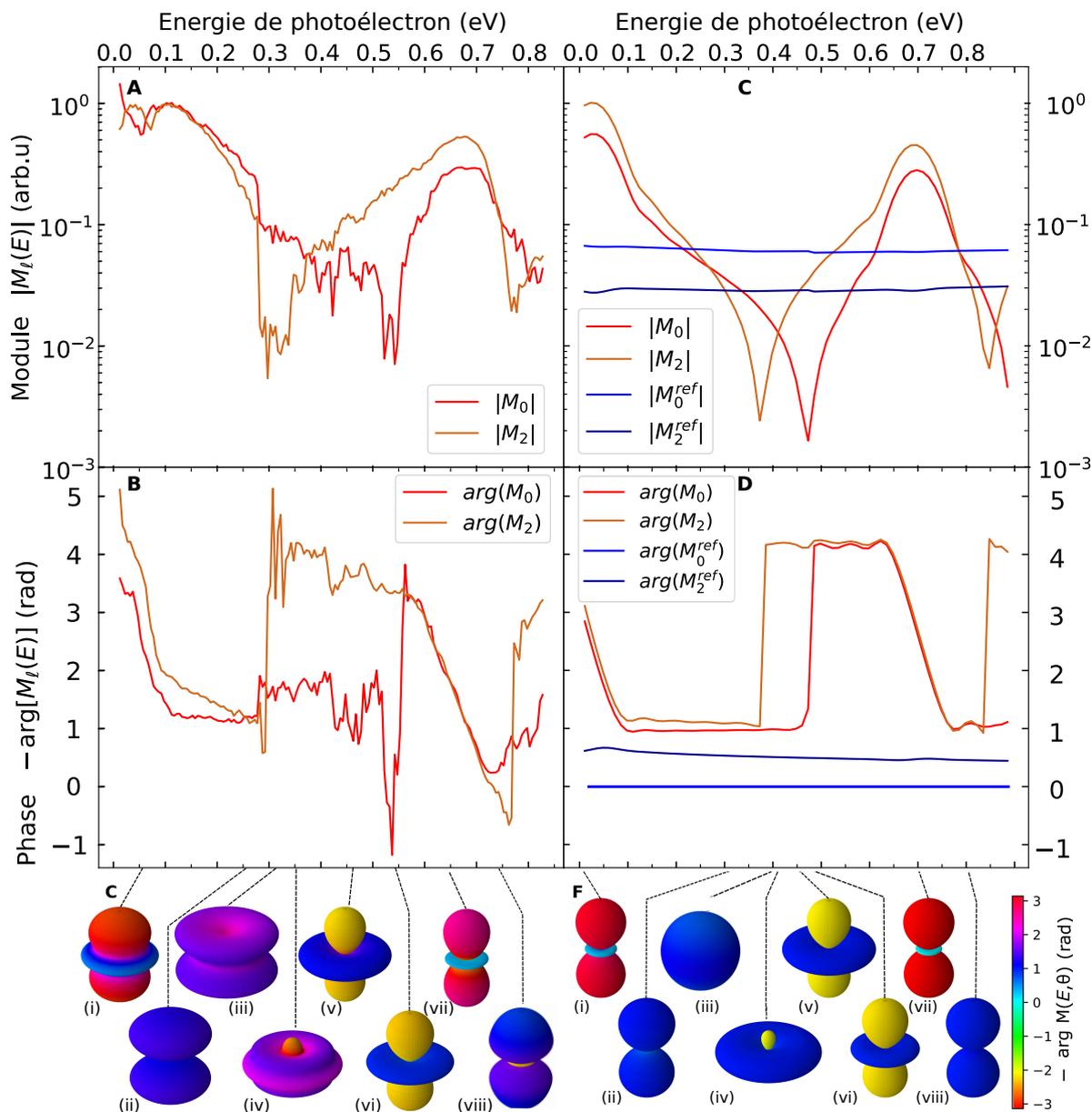


FIGURE 5.18 – Evolution spectrale des ondes partielles des paquets d'ondes au sein de la SB 16. Amplitude (A) et phase (B) expérimentales du POE résonant. Amplitude (D) et phase (E) théoriques du POE résonant et du POE de référence. (C) et (F) : Représentation polaire de  $M(E, \theta)$  à des énergies données. La dépendance angulaire du rayon et de la phase correspondent respectivement au module et à la phase des mesures expérimentales (C) et théoriques (F). Toutes les phases sont montrées avec un signe inversé pour une meilleur lisibilité.

s'annulent à une énergie donnée, qui dépend cette fois également du numérateur et donc de  $\ell$ . Cette annulation implique un minimum local dans l'amplitude de transition et un saut de phase spectral de  $\pi$  rad très abrupt, observé à 0,47 eV pour l'onde  $s$  et à 0,37 eV pour l'onde  $p$ . Ces annulations dépendantes de  $\ell$  sont très sensibles aux positions et aux poids relatifs des résonances, et donc à la forme exacte du potentiel atomique. Elles sont évaluées à 0,54 eV (onde  $s$ ) et 0,30 eV (onde  $d$ ) dans les données expérimentales.

Les projections expérimentales sont relativement bruitées, notamment dans les phases au niveau des annulations d'amplitudes puisque le moindre bruit modifie le signe et donc la phase de  $\pi$  rad mais présentent un bon accord avec les données théoriques, à l'exception de l'amplitude dans la résonance  $1s3p$  discutée précédemment et de la position des annulation des ondes partielles.

Il est également possible de reconstruire les états quantiques en coordonnées polaires à partir des données montrées Figure 5.17 et de visualiser l'effet du poids et de la phase relative des ondes partielles sur la dépendance angulaire des paquets d'onde, représentés pour quelques énergies Figure 5.18-C-F (i) à (viii). Ces reconstructions expérimentales et théoriques présentent un bon accord; notons qu'elles ne sont pas faites précisément aux mêmes énergies mais à des énergies "équivalentes" pour tenir compte de l'écart en énergie entre les pics résonants et annulations théoriques et expérimentaux. Dans la région  $1s3p + \text{IR}$  (i), l'onde  $d$  domine, entraînant un changement de signe angulaire autour d'un angle d'annulation, noté  $\theta_0$ , dans ce cas d'environ  $60^\circ$  (proche du zéro de  $Y_{20}$ ). Lorsqu'on considère des énergies plus élevées, le poids relatif de l'onde  $d$  diminue, donc l'angle  $\theta_0$  tend vers  $90^\circ$ , d'où la disparition de la phase angulaire dans (ii). L'annulation de l'onde  $d$  se traduit par une émission relativement sphérique dans le cas expérimental et par une onde purement  $s$  en théorie (iii). De même, l'annulation de l'onde  $s$  conduit à la production d'une onde purement  $d$  (vi). Entre ces deux cas, les ondes  $s$  et  $d$  sont en opposition de phase (elles présentent une phase relative de  $\pi$  rad), ce qui conduit à une interférence destructive à  $0^\circ$  à l'énergie où leurs deux contributions sont égales (iv), d'où une forme de 'donut', puis l'onde  $d$  redevient dominante (v). Ces mêmes évolutions se retrouvent dans le pic  $1s4p + \text{IR}$ , où les états (vii) et (viii) sont équivalents respectivement à (i) et à (ii). Il est donc possible de retrouver toute l'information sur l'évolution spectrale et angulaire de l'état quantique complexe du POE et de l'interpréter en terme de somme cohérente des ondes partielles  $s$  et  $d$ .

#### 5.3.6.2 Présence de moments angulaires d'ordres plus élevés ?

Les données expérimentales présentent en réalité un moment d'ordre supérieur correspondant à une onde partielle autre que  $s$  et  $d$ , qui n'est évidemment pas présente dans les données théoriques du fait des règles de sélection. La projection sur le moment  $|M_4|$  est calculée et comparée en Figure 5.19 aux moments expérimentaux montrés précédemment sur la Figure 5.18.

En terme d'amplitude,  $|M_4|$  (correspondant à une onde  $g$ ) est un ordre de grandeur au-dessous de  $|M_0|$  et  $|M_2|$  au sein des résonances, ce qui le rend très peu visible dans les reconstructions de  $M(E, \theta)$ . Entre les résonances, et en particulier lorsque  $|M_2|$  devient très

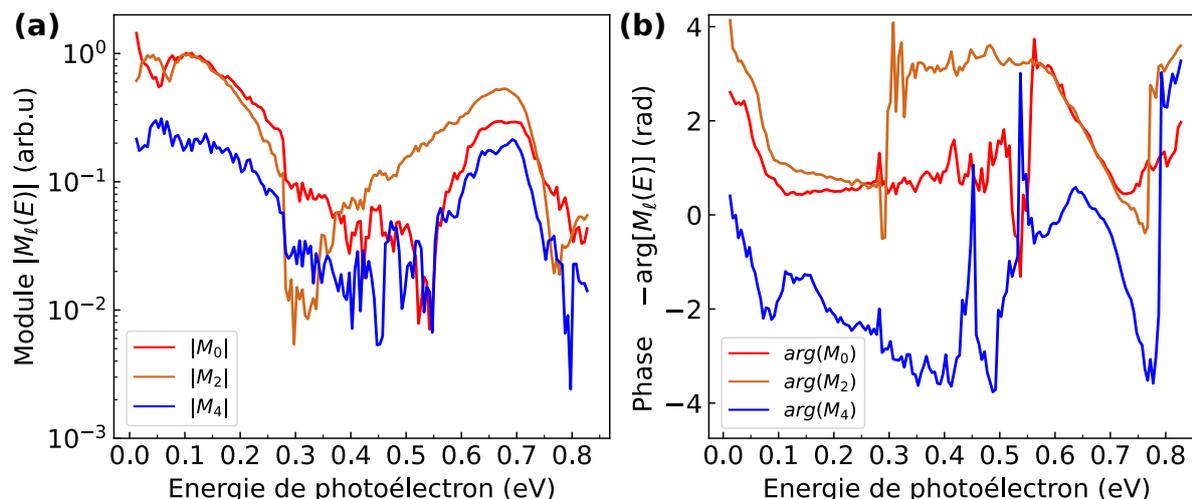


FIGURE 5.19 – Evolution spectrale des ondes partielles obtenues en projetant l'amplitude de transition calibrée sur les différents moments : amplitude (A) et phase (B). Toutes les phases sont montrées avec un signe inversé pour une meilleur lisibilité.

faible à l'énergie  $E_0^{(d)} = 0,29$  eV du fait de l'annulation de l'élément du dipôle de transition associé à l'onde  $d$ , l'amplitude de  $|M_4|$  n'est plus négligeable. C'est pourquoi, contrairement à ce qui est calculé théoriquement, l'onde  $M(E_0^{(d)}, \theta)$  – (iii) sur la Figure 5.18-C – n'est pas parfaitement sphérique lorsqu'elle est reconstruite à partir des données expérimentales. Par contre, à l'annulation du dipôle de l'onde  $s$  à  $E_0^{(s)} = 0,547$  eV,  $|M_4|$  reste très négligeable et ne perturbe pas la reconstruction du POE qui reste très majoritairement une onde  $d$ .

La phase associée au moment  $M_4$  présente une évolution spectrale similaire à celle de  $M_0$ , décalée de  $\sim 2$  rad et plus bruitée. Des sauts de phases de pentes similaires aux autres moments sont observés au niveau des résonances  $1s3p$  et  $1s4p$ . Entre les résonances, la phase  $\arg(M_4)$  présente un saut très progressif de  $+\pi$  entre 0,5 et 0,6 eV, avec de plus, deux sauts transitoires de  $+\pi$  à 0,44 et à 0,52 eV.

Les éventuels ordres plus élevés que  $|M_4|$  ne peuvent pas être reconstruits à partir des seules projections des images VMI sur les polynômes de Legendre  $P_0$ ,  $P_2$  et  $P_4$  : il serait nécessaire d'ajouter des ordres plus élevés dans l'algorithme d'inversion d'Abel.

L'origine de ce moment supplémentaire n'est pas complètement comprise ; elle suggère l'existence de processus à plus de deux photons. Cependant aucun pic de fréquence plus élevée que  $2\omega_0$  n'est observé dans la transformée de Fourier du signal dépendant du délai, ni dans la SB 16 ni dans la SB 18. Il est également possible que cela provienne d'un signal parasite (provenant par exemple de photoélectrons émis aux extrémités de la zone d'interaction et projetés avec beaucoup d'aberrations sur le détecteur). Enfin, les erreurs expérimentales induites par les calibrations spectrales et angulaires (cf. Figure 5.15) pourraient également générer des moments parasites.

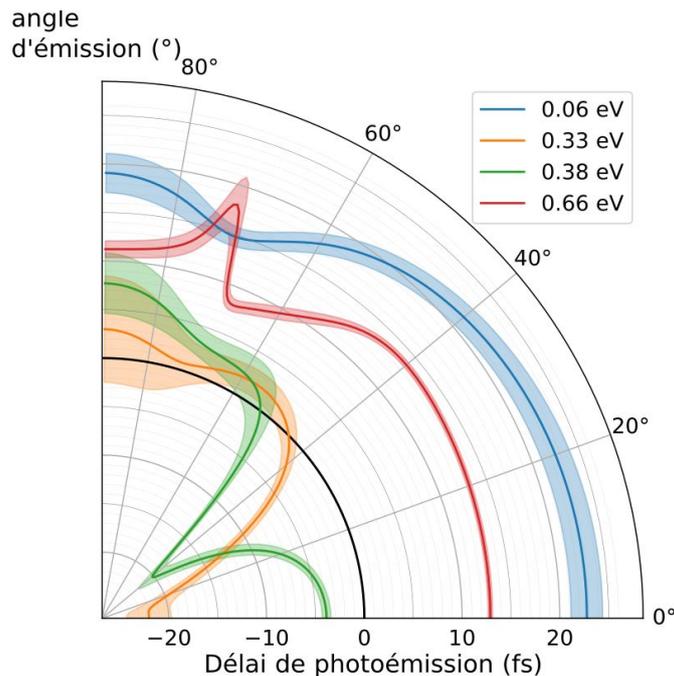


FIGURE 5.20 – Dépendance angulaire du délai  $\tau_{tra}$  pour quatre énergies représentatives au sein du spectre (indiquées par des repères colorés Figure 5.17).

### 5.3.7 Reconstruction de la dynamique temporelle

Notre procédure expérimentale a donc permis de caractériser complètement les dépendances spectrales et angulaires du dipôle de transition à deux photons dans la région des résonances de l'hélium. Nous disposons alors de toutes les informations pour accéder à la dynamique de cette transition à deux photons.

#### 5.3.7.1 Délai de transition

Une première grandeur intéressante pour la caractériser est le délai de la transition, qui est défini comme la dérivée spectrale *locale* de la phase mesurée à chaque angle (autrement dit, un délai de groupe) (Vacher et al., 2017) :

$$\tau_{tra}(E, \theta) = \frac{\partial \arg M(E, \theta)}{\partial E}. \quad (5.34)$$

Ces pentes sont calculées à partir des phases expérimentales en ajustant une fonction affine sur un intervalle de 40 meV autour de la valeur centrale. Leur dépendance angulaire est présentée Figure 5.20. La barre d'erreur associée provient de l'ajustement.

Dans les régions résonantes ( $1s3p + IR$  à 0,06 eV et  $1s4p + IR$  à 0,66 eV), les délais de transition sont fortement positifs et sont relativement isotropes. Au contraire, dans les régions inter-résonances (à 0,33 et 0,38 eV), ces délais de transitions sont très négatifs et dépendent fortement de l'angle.

Au sein des résonances, l'interprétation physique de la quantité  $\tau_{\text{tra}}(E, \theta)$  est directe : elle représente une durée effective durant laquelle l'électron est piégé de façon transitoire dans l'état lié intermédiaire avant d'être ionisé (Vacher et al., 2017). Cette durée dépend donc notamment de la durée de l'impulsion IR, qui circonscrit le processus temporellement. Autrement dit, en adoptant un point de vue spectral : si l'IR est étroit temporellement et large spectralement, la pente locale mesurée sera progressive, car la convolution avec l'IR (voir section 5.3.4) lisse la structure, donc la dérivée et ainsi le délai de transition seront faibles.

En revanche, cette dérivée calculée à une énergie entre les résonances n'a pas d'interprétation aussi directe. Elle indique un changement de phase au sein de l'état quantique ; la dynamique n'encode pas une durée de transition de l'électron mais plutôt les interférences destructives de chemins quantiques.

### 5.3.7.2 Représentation de Gabor à différents angles

Le délai de transition ne permet pas de mettre en évidence la dynamique large bande du POE, puisque seule la pente locale est utilisée. C'est pourquoi il est également intéressant de calculer la transformée de Gabor de  $M(E, \theta)$ , afin de mettre en évidence les interférences entre les différentes composantes spectrales du POE. Une transformée de Gabor est une représentation spectro-temporelle basée sur une transformée de Fourier à fenêtre glissante, dont la fenêtre est Gaussienne. La transformée de Gabor de l'amplitude de transition  $M(E, \theta)$  est ainsi définie comme

$$\hat{M}(t, E, \theta) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon M(\varepsilon, \theta) e^{-(\varepsilon-E)^2/2\Delta^2} e^{-i\varepsilon t/\hbar} \quad (5.35)$$

On calcule cette intégrale à chaque angle  $\theta$  pour différentes fréquences centrales  $E$  et pour une largeur spectrale  $\Delta$  (FWHM = 200 meV) dans l'intervalle spectral d'intérêt. Ces différentes intégrales sont ensuite représentées sous la forme d'une matrice temps-énergie. La résolution spectrale et temporelle de cette transformée est déterminée par l'écart-type  $\Delta$ , qui est choisi par l'expérimentateur comme étant le meilleur compromis entre ces deux dimensions.

Ces représentations temps-fréquence sont montrées Figure 5.21 à quatre angles représentatifs 0,40, 65 et 85°. Le fait que le délai de transition, superposé sur les images en blanc suive le maximum d'intensité des paquets d'onde aux différentes énergies montre que le délai de transition représente bien la dynamique de retard à l'émission, en particulier dans les régions résonantes.

Aux énergies des résonances, montrées par des repères bleus pour  $1s3p+IR$  et rouges pour  $1s4p+IR$ , le paquet d'ondes est effectivement globalement retardé par rapport à l'origine des temps. Cette origine est ici définie à partir du centre du paquet d'ondes temporel non résonant issu de la SB 18. Dans le diagramme à 0° Figure 5.21-A, les sauts de phases spectraux dus à des résonances (0,06 eV et  $\sim 0,6$  eV) ou aux annulations des dipôles (autour

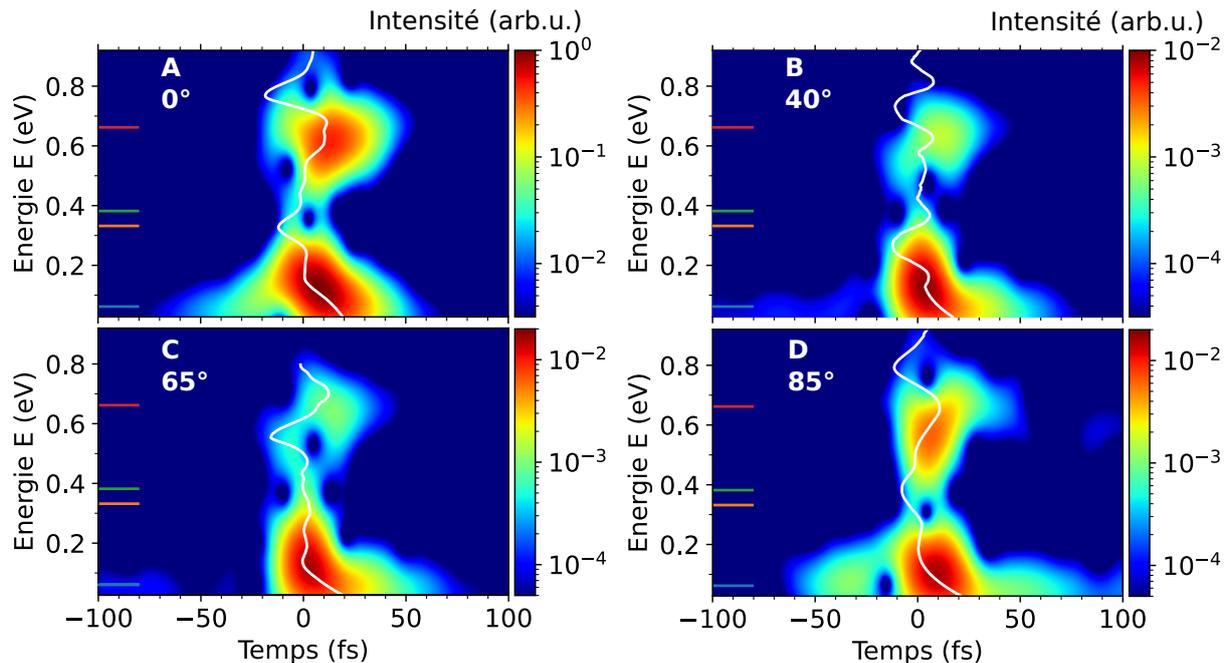


FIGURE 5.21 – Représentation temps-fréquence du processus de photoémission résonant obtenu par transformation de Gabor de  $M(E, \theta)$  avec une porte de largeur à mi-hauteur 200 meV à 0, 40, 65 et 85°. Le délai de transition  $\tau_{tra}$  en fonction de l'énergie  $E$  est également tracé (traits blancs). L'intensité du POE est représentée en échelle logarithmique, les échelles des différents diagrammes étant indépendantes.

de 0,35 eV puis 0,85 eV) forment des "trous" aux énergies correspondantes, marquant l'interférence destructive entre les différentes contributions à des énergies situées de part et d'autre de l'énergie résonante ou d'annulation. Les trous dus aux résonances sont visibles à une énergie identique pour tous les angles; comme la pente du saut de phase varie avec l'angle, ils s'estompent entre 0 et 65° (Figure 5.21-B-C). Le saut de phase dû à  $1s3p$  réapparaît à 85° (5.21-D).

Entre les résonances, les énergies où sont observés des trous correspondant à un changement de signe du dipôle varient fortement avec l'angle considéré : à 0°, le trou est ainsi positionné à 0,39 eV, à 40° il est à 0,47 eV puis à 65° à 0,53 eV<sup>2</sup>. Les trous suivent ainsi la position spectrale des sauts de phase inter-résonances, donc cette variation traduit la dépendance angulaire de la position spectrale du saut de phase inter-résonant. La structuration spatiale de la dynamique dépend ainsi fortement de l'angle de photoémission.

### 5.3.7.3 Profils temporels de différents paquets d'ondes

Pour mieux visualiser la dépendance temporelle des POE au sein de la *sideband* à différents angles, des transformées de Fourier sont appliquées à des portions du spectre autour de différentes énergies, en sélectionnant la région spectrale d'intérêt avec la même porte gaussienne de 200 meV de largeur. Le résultat est présenté Figure 5.22.

2. Le trou observé à 0,77 eV dans la représentation de Gabor à 85° 5.21-D est plutôt attribué au saut de phase inter-résonance  $1s4p-1s5p$ .

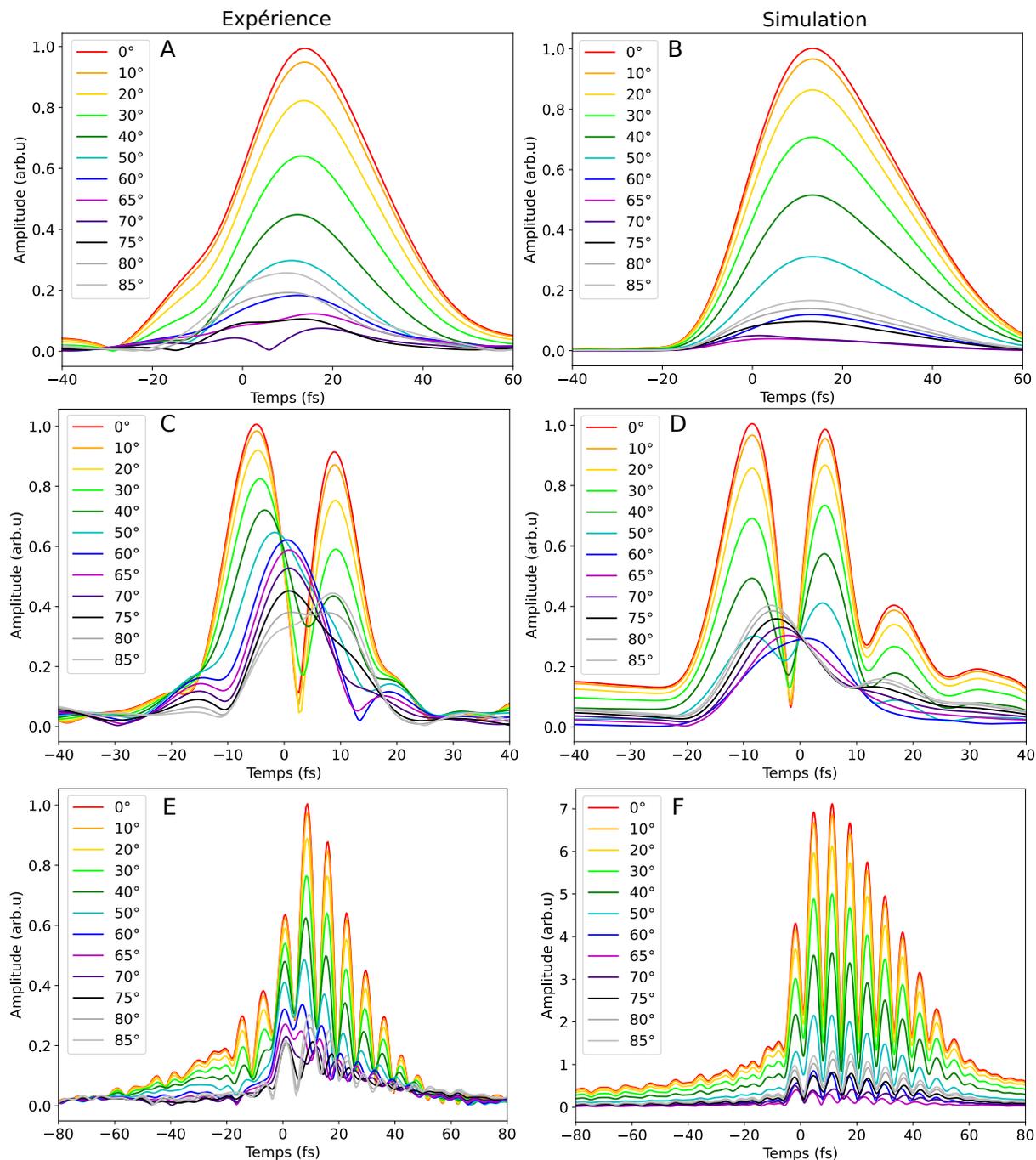


FIGURE 5.22 – *Dépendance temporelle de l'amplitude de paquets d'ondes électronique de largeur 200 meV centrés autour de deux énergies représentatives. Autour de la résonance 4p : (A) expérimental, centré à 0,67 eV ; (B) théorique, centré à 0,69 eV. A l'énergie d'interférence inter-résonance : (C) expérimental, centré à 0,38 eV et (D) théorique, centré à 0,4 eV. Dépendance temporelle de l'amplitude du POE correspondant à la somme de toutes les énergies sur la sideband 16 (de 0 à 0,85 eV) à partir des données expérimentales (E) et théoriques (F).*

Au sein de la résonance  $1s4p$ , les reconstructions temporelles expérimentales (Figure 5.22-A) et théoriques (Figure 5.22-B) sont en excellent accord. La dépendance temporelle du POE est indépendante de l'angle (à l'exception du paquet d'ondes expérimental à  $70^\circ$ ; la phase spectrale est très bruitée à cet angle, où le signal est très faible). Le maximum d'amplitude du signal est de plus retardé de 13,5 fs par rapport au temps zéro : ce retard correspond au délai de transition discuté section 5.3.7.1, c'est-à-dire au piégeage transitoire de l'électron dans l'état lié.

Dans l'espace inter-résonance  $1s3p$ - $1s4p$ , les dépendances temporelles et expérimentales sont également très proches. Cette fois-ci, la dépendance temporelle du POE dépend fortement de l'angle considéré. Aux faibles angles, une interférence destructive, correspondant au fort saut de  $\pi$  rad dans la phase spectrale est à l'origine d'un minimum d'amplitude au temps zéro. A des angles plus élevés, cette interférence destructive disparaît, car le saut de phase n'apparaît plus aux énergies qui contribuent au paquet d'onde. La dynamique est ainsi structurée par l'interférence destructive entre les différentes contributions, qui dépend de l'angle.

Enfin, il est possible de mettre en évidence la dynamique de tout le paquet d'ondes en appliquant la transformée de Fourier sur tout l'intervalle où la SB 16 est mesurée (0-0,88 eV), dont le résultat est montré sur la Figure 5.22E-F. Les amplitudes expérimentales et théoriques présentent des battements très marqués d'une période de 7,1 fs (correspondant à une fréquence de 0,59 eV) pour les données expérimentales et 6,3 fs (0,66 eV) pour les données théoriques. Ces fréquences sont très proches de l'écart en énergie des états  $1s3p$  et  $1s4p$ , qui sont de 0,667 eV dans le cas du modèle théorique et de 0,57 eV dans le cas expérimental en prenant la position des maxima  $1s3p+IR$  et  $1s4p+IR$  : ces battements correspondent à l'interférence entre les paquets d'onde à 2 photons créés à travers les résonances  $1s3p$  et  $1s4p$ . La largeur spectrale du pic  $1s3p$  expérimental est à l'origine du décalage de la fréquence des battements. Les dépendances temporelles expérimentales et théoriques sont proches. Le signal aux grands angles est cependant différent dans les deux reconstructions, notamment le signal aux grands angles est plus élevé dans les données expérimentales. Une des pistes permettant d'expliquer ces différences est que pour cette reconstruction, l'ensemble du spectre est pris en compte, y compris les données aux faibles énergies (0 à 0,3 eV), dont le comportement spectral est également différent des simulations du fait du signal parasite discuté auparavant.

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons ainsi caractérisé de façon la plus complète possible la dynamique de photoémission de l'hélium.

Dans un premier temps, nous avons étudié la dépendance angulaire de la phase de transition à deux photons dans l'hélium non résonant. Nos résultats sont en bon accord avec les études menées par Heuser et al. (2016) et Busto et al. (2019) et les complètent, puisque nous accédons à la phase spectrale jusqu'à  $90^\circ$  (là où les mesures précédentes s'arrêtent à  $65^\circ$ ). Un saut de phase spectral de  $\pi$  rad ayant lieu autour de  $70^\circ$  est ainsi mis en évi-

dence sur les *sidebands* 18 à 24. Ce saut de phase angulaire provient de la fonction d'onde de l'état peuplé par la transition XUV+IR; il ne correspond pas à une variation angulaire du délai de Wigner.

Dans un second temps, nous avons montré qu'il était possible de résoudre complètement l'évolution spatio-temporelle de paquets d'onde créés par ionisation à deux photons de l'hélium, en quelque sorte de "tourner le film 3D" de la photoémission. Ceci est réalisé y compris dans des zones spectrales très structurées par la présence de résonances intermédiaires. Pour ce faire, nous avons combinés l'accès à la phase spectrale sur une large gamme, une excellente résolution spectrale et une sensibilité angulaire sur toute la sphère de photoémission. Ces trois conditions ont été permises par

- la combinaison de trois spectrogrammes pris avec une fréquence XUV accordée par *blue shift* et calibrés par des mesures parallèles dans un MBES,
- la technique Rainbow RABBIT appliquée sur des mesures prises dans le VMI-SE1, conçu et optimisé pour les mesures attosecondes (cf chapitre 2),
- un niveau de signal élevé dans ce VMI et une méthode de reconstruction analytique des amplitudes complexes sur toute la sphère de photoémission (Joseph et al., 2020).

L'amplitude de transition à deux photons résonante (15+1), encodée dans la *sideband* 16, a été extraite des données expérimentales grâce à deux calibrations, spectrale-ment et angulairement. La calibration spectrale a permis de s'affranchir de la source XUV, variable entre différents spectrogrammes. La calibration angulaire a permis de s'affranchir de la faible dépendance angulaire du paquet d'ondes de référence (17-1) interférant avec le paquet d'ondes d'intérêt. Toute cette procédure est effectuée à partir de données expérimentales, sans nécessiter d'*a priori* théorique sur le système.

La décomposition en ondes partielles du paquet d'ondes résonant permet de comprendre le comportement des amplitudes et phases de transition au niveau des résonances et entre les résonances. En particulier, entre deux résonances consécutives, l'annulation des dipôles de transition à deux photons (de position variable pour chaque onde partielle) permet de comprendre les très fortes variations de la dépendance angulaire du POE en un étroit intervalle spectral.

En permettant l'accès aux variations spectrales et angulaires de la phase de transition à deux photons, cette procédure a permis d'étudier le paquet d'ondes dans ces deux dimensions. Plus généralement, la procédure permet de reconstruire toute la dynamique de photoémission du paquet d'ondes résonant, en trois dimensions. En particulier, nous avons un accès direct aux délais de photoémission, qui correspondent aux dérivées locales de la phase spectrale et non à l'approximation généralement faite en calculant le délai atomique. Les dynamiques observées résultent de nombreux processus sous-jacents : piégeage transitoire au niveau des résonances, interférences destructives entre différents chemins quantiques dans les zones inter-résonances. Tout cela montre la très grande diversité, et parfois

le caractère non intuitif, des dynamiques de photoémission dans les zones spectrales structurées.

Plusieurs améliorations techniques peuvent être apportées à notre dispositif. Dans ces études, la pression résiduelle d'hélium était importante, ce qui est à l'origine d'électrons parasites. Il sera nécessaire de faire baisser cette pression résiduelle lors de prochaines expérimentations. Depuis ces campagnes de mesures, plusieurs développements expérimentaux ont été implémentés pour réduire la pression résiduelle : développement d'une vanne pulsée plus performante pour l'injection du gaz et installation d'une troisième pompe turbomoléculaire dans le VMI. Un système de stabilisation active de l'interféro-mètre telle que LIZARD (Luttmann et al., 2021), déjà en cours d'installation, permettra de plus de rendre acceptable des durées d'acquisition de plusieurs heures et donc d'accumuler d'avantage à chaque délai IR-XUV en injectant moins de gaz pour un niveau de signal équivalent.

Si le *blue shift* a permis d'accéder à des états liés sous le seuil d'énergie plus élevée que ceux accessibles avec la 15<sup>ème</sup> harmonique de notre laser à 804 nm, il ne permet pas d'accéder aux états  $1s5p$  et supérieurs car les conditions de génération avec un fort *blue shift* élargissent beaucoup les harmoniques, dont la largeur à mi-hauteur atteint 1 eV, ce qui fait courir le risque d'un recouvrement spectral entre harmonique et *sidebands* adjacentes. Une première solution pourrait être d'accorder le laser IR par DAZZLER comme dans les études de Swoboda et al. (2010) ; Kotur et al. (2016), au prix de la largeur spectrale. Busto et al. (2018) montrent qu'il est alors possible d'effectuer une analyse Rainbow RABBIT à une énergie bien choisie. Une deuxième solution serait de placer des filtres interférentiels sélectionnant une partie du spectre laser avant la génération (Drescher et al., 2021) : la sélection spectrale est alors importante, et il est nécessaire de combiner un grand nombre de spectrogrammes pour accéder à la phase sur une large gamme.

Pour une accordabilité complète, la troisième solution est d'avoir recours à un OPA pour générer l'XUV : c'est ce qui est proposé dans Gruson et al. (2016). La combinaison d'harmoniques générées dans l'OPA pour mener des études de photoémission dans un VMI permettrait alors des études complètes de différents types de résonances. Une autre amélioration technique serait de réduire la bande spectrale de l'IR d'habillage seulement, avec un filtre interférentiel, et de combiner avec un XUV large bande dans une analyse Rainbow RABBIT. Des mesures récentes à Lund sur la résonance d'autoionisation  $2s2p$  de l'hélium ont montré une nette augmentation de la résolution spectrale du saut de phase à la résonance (Busto et al, communication privée). L'étude de l'ionisation résonante de l'hélium a fait l'objet d'un article prochainement publié dans *Science Advances* et accessible sur *ArXiv* (Autuori et al., 2021).



---

## Conclusion et perspectives

Dans cette thèse, deux processus de dynamiques photoinduites ont été étudiés en détail par spectroscopie de photoélectrons résolue en temps aux échelles femtoseconde et attoseconde. Les principaux résultats de ces études sont d'une part l'investigation femtoseconde de la dissociation photoinduite de molécules d'iodométhane à l'échelle femtoseconde et d'autre part la reconstruction du film 3D de la photoémission résonante à deux photons de l'hélium à l'échelle attoseconde. Au cours de ces travaux, plusieurs développements expérimentaux ont également été menés sur la ligne de lumière SE1 de la plateforme ATTOLab, notamment la génération d'impulsions attosecondes isolées par synthèse d'onde, et la qualification d'un spectromètre à électrons imageur de vecteur vitesse innovant.

Dans un premier temps, le processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé, processus permettant de générer les impulsions XUV à la base de nos études, est décrit. Le dispositif expérimental sur la ligne SE1 est ensuite détaillé. Une étude de génération d'harmoniques d'ordre élevé par synthèse d'onde (mélange de deux couleurs) visant à la génération d'impulsions attosecondes isolées est ensuite présentée. Cette dernière ouvre des perspectives de génération d'impulsions attosecondes isolées et très intenses. Cette étude a permis de valider les premières étapes de l'implémentation de cette technique et notamment de montrer l'extension de l'énergie de coupure qu'elle permet. L'observation de la structuration très fine de l'émission harmonique dans ces conditions et de sa dépendance avec la longueur d'onde de l'OPA est par ailleurs un résultat remarquable de cette étude. Une fois les limitations techniques dues à l'instabilité de la CEP et du délai entre les deux couleurs dépassées, cette technique pourra être pleinement qualifiée.

Ensuite, les spectromètres à électrons en place sur la ligne SE1 ont été décrits : un MBES et un nouveau VMI, optimisé pour la spectroscopie attoseconde. La résolution spectrale du MBES a été caractérisée indépendamment de la source de photons en mesurant l'élargissement d'un pic Auger du xénon pour différentes énergies cinétiques finales des photoélectrons. Cette mesure a été utilisée comme référence afin de calibrer les largeurs

des harmoniques utilisées pour caractériser la résolution du nouveau VMI. La résolution de ce VMI a été étudiée dans deux régimes, pour une résolution optimisée à 20 et 1 eV. La résolution obtenue est cohérente avec nos attentes concernant la résolution de la lentille électrostatique et l'imagerie de l'écran de phosphore. Elle est ensuite comparée aux performances d'autres designs. Pour améliorer la performance de la détection dans ce VMI, l'imagerie de l'écran de phosphore devra être caractérisée et optimisée en fonction des différents réglages choisis.

Dans un troisième chapitre est présentée une étude "pompe-sonde" de la photodissociation de l'iodométhane, initiée par l'excitation à 267 nm puis sondée par ionisation multiphotonique à 800 nm. Les spécificités de cette étude par rapport à la littérature sont (i) la sonde se fait par MPI non résonante, (ii) le signal détecté est celui des photoélectrons et (iii) les intensités pompe et sonde sont maintenues à des niveaux relativement faibles afin de n'avoir aucun signal ATI généré par les impulsions pompe ou sonde seules. Cela permet de ne sonder que le début de la dissociation, lorsque les molécules sont placées dans un état suffisamment excité pour pouvoir être ionisées par l'IR. Leur interprétation est enfin discutée à l'aide de simulations.

Ces expériences ont permis de mettre en évidence un déclin exponentiel du signal après l'impulsion pompe de temps caractéristique 75 fs et un décalage de 12 fs entre le maximum du signal et celui de la corrélation croisée des impulsions. Ces deux éléments sont la signature de la dynamique de dissociation et permettent d'envisager différents scénarios pour la dissociation. Des pics ATI non attribués, notés  $R$ , apparaissent entre les pics attribués à  $\tilde{X}^2E_{1/2}$  et  $\tilde{X}^2E_{3/2}$  : leur origine doit être clairement déterminée.

Le mécanisme initialement envisagé, à savoir une dissociation après absorption d'un seul photon UV a été simulé et ne permet pas d'expliquer cette longue décroissance du signal. Ce scénario permet en revanche d'expliquer les structures spectrales observées. Il pourrait dans ce cas s'agir d'états de Rydberg entrant en résonance avec un nombre entier de photons IR grâce à la variation du potentiel au cours de la dissociation. Un scénario alternatif d'une absorption de deux photons UV peuplant un état de Rydberg couplé à un état dissociatif hypothétique est en cours d'investigation. L'ajustement empirique du poids du canal résonant et de ce couplage permet de bien reproduire la dépendance temporelle observée du signal pompe-sonde. L'interprétation de ces résultats, impliquant potentiellement un grand nombre de transitions, est toujours en cours.

La dissociation de l'iodométhane peut être sondée à l'aide de différentes techniques de spectroscopie. Comme nous l'avons vu, la spectroscopie par ATI fournit des informations très riches mais la diversité des canaux potentiellement mis en jeu rend son interprétation complexe. La spectroscopie d'électrons Auger est également une technique intéressante pour sonder l'environnement chimique des différents fragments au cours de la dissociation. L'effet Auger est en effet très sensible aux effets de corrélations électroniques au sein d'une molécule, ce qui fait de la spectroscopie Auger un outil très couramment utilisé en chimie (Carlson, 1975). De plus, la spectroscopie Auger effectuée lors de la dissociation permet de sonder le transfert de charge entre les différents fragments (mis en évidence par

Erk et al. (2014) ; Rudenko et al. (2017) et Brauße et al. (2018)). Une première campagne d'expérience a été menée sur SE1 en excitant les molécules à 267 nm et en les sondant avec des énergies de photon supérieures à 60 eV. Elles ont permis de montrer la viabilité des sources harmoniques pour obtenir des spectres Auger stables, mais la variation du signal en fonction du délai pompe-sonde était alors trop faible. Cette expérience pourrait être tentée après l'installation d'une détection coup-à-coup et d'un dispositif permettant d'éteindre une impulsion pompe sur deux (*chopper*) afin de soustraire le signal de fond et de mettre en évidence les variations de signal dues à la dissociation. Ces expériences de spectroscopie bénéficieraient également de la réduction des durées d'impulsions IR et UV. L'IR pourrait par exemple être post-comprimé par passage dans une fibre à cœur creux. Galli et al. (2019) proposent de plus une génération d'UV de pompe par triplage de fréquence dans une cellule à haute pression et non dans des cristaux, ce qui permet d'obtenir des impulsions de 2 fs. Cela permettrait de sonder des processus plus rapides, comme la relaxation des trous en couche de valence (Attar et al., 2015 ; Drescher et al., 2016) ou le changement d'énergie des niveaux de cœur (Brauße et al., 2018) dont les temps caractéristiques sont inférieurs à 40 fs.

Les méthodes de spectroscopie interférométriques RABBIT et Rainbow RABBIT sont ensuite rappelées dans un quatrième chapitre. La technique RABBIT permet à la fois de caractériser temporellement des trains d'impulsions d'harmoniques et d'accéder aux phases de diffusion. Nous avons ensuite montré que ces différences de phase liées au processus de photoionisation pouvaient être reliées à un délai de photoionisation ou délai de Wigner. Les outils connus avant cette thèse pour extraire les dépendances temporelles d'un POE résonant à partir de la technique Rainbow RABBIT sont rappelés. L'extraction de la phase et de l'amplitude spectrale des paquets d'ondes est présentée dans le cas où l'on a accès aux informations angulaires du processus de photoémission.

La principale étude de ce travail de thèse, présentée dans un cinquième chapitre, a été celle de la photoionisation résonante à deux photons de l'hélium, à travers les états liés  $1s3p$  à  $1s5p$ . L'objectif était de résoudre dans l'espace et dans le temps le processus de photoémission et ainsi d'en reconstruire le film 3D à l'échelle attoseconde. Cette étude a nécessité de combiner (i) une source cohérente de photons dans l'extrême ultra-violet, basée sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé, (ii) un spectromètre VMI de haute résolution spectrale et sensibilité angulaire, et (iii) une technique d'interférométrie de photoélectrons large bande (Rainbow RABBIT). Deux calibrations de ces données, spectrale et angulaire, ont permis d'accéder à l'amplitude et à la phase spectrales du dipôle de transition à deux photons du paquet d'ondes résonant sur toute la sphère de photoémission. Cette caractérisation spectrale complète a révélé de nombreuses structures telles que des sauts de phase spectraux et angulaires au niveau et entre les résonances. L'interprétation théorique de ces dépendances met en évidence les différences spectrales entre les dipôles de transition à deux photons associés aux ondes partielles composant le paquet d'ondes électronique. La qualité des données expérimentales, en accord remarquable avec les simulations, permet

de reconstruire par transformée de Fourier la dépendance temporelle des paquets d'ondes électronique émis en trois dimensions. Dans les résonances, la dynamique se caractérise par un retard à l'émission dû au piégeage transitoire de l'électron sur les états liés. Entre les résonances, la photoémission est perturbée par des interférences quantiques destructives qui dépendent fortement de l'angle d'émission.

Deux pistes permettraient d'améliorer cette procédure expérimentale. En stabilisant activement l'interféromètre RABBIT (Luttmann et al., 2021) il sera possible d'accumuler le signal à des pressions plus faibles et ainsi éliminer une source de signal parasite. L'accordabilité des harmoniques pour sonder des états résonants pourrait être assurée par des filtres interférentiels sur l'IR (Drescher et al., 2021) ou grâce à un OPA (Gruson et al., 2016).

L'analyse proposée dans cette étude pourrait être généralisée à des systèmes atomiques ou moléculaires plus complexes. Dans des gaz rares plus lourds (néon, argon, krypton...), un plus grand nombre de canaux d'ionisation sont en jeu ainsi que de nombreuses résonances intermédiaires. Peschel et al. (2021) proposent ainsi une étude RABBIT résolue angulairement sur du néon dans un VMI permettant de caractériser complètement les contributions de tous les canaux d'ionisation. Accéder aux délais de photoionisation résolus angulairement est particulièrement intéressant dans le cas de molécules, au potentiel anisotrope (Hockett, 2017). Dans des petites molécules linéaires, il serait possible d'induire un alignement impulsionnel dans le VMI avec une pré-impulsion laser, permettant d'accéder aux délais/dynamiques d'ionisation résolus angulairement dans le référentiel moléculaire. Ceci donnerait accès aux faibles énergies au dessus du seuil pour lesquelles l'ionisation n'est pas dissociative.

L'étude des dynamiques moléculaires pourrait être combinée avec les techniques de spectroscopie attoseconde utilisant soit des trains d'impulsions attosecondes, comme présenté au chapitre 5, soit des impulsions attosecondes isolées. Ceci permettrait notamment d'étudier des migrations de charges au sein de molécules d'intérêt biologique (Calegari et al., 2014) ou encore dans des agrégats (Lietard et al., 2018).

Les mesures de photoionisation dans les systèmes complexes mettent en jeu de nombreux canaux d'ionisation qu'il est nécessaire de résoudre, ce qui est difficile expérimentalement. C'est pourquoi les expériences de photoionisation dites *complètes*, permettant d'accéder à de très nombreuses informations sur les états finaux, suscitent un fort intérêt et de nombreux développements récents sur source harmonique mais également sur synchrotron et sur FEL. De récentes mesures COLTRIMS menées sur synchrotron dans des molécules (Rist et al. (2021) dans le monoxyde de carbone, Holzmeier et al. (2021) dans le monoxyde d'azote) montrent ainsi qu'il est possible d'aller jusqu'à une reconstruction du délai de photoémission dans le référentiel moléculaire en supposant la phase de l'une des ondes partielles comme constante ou de variation spectrale faible. Cette hypothèse, dépendante du système étudié et des informations théoriques disponibles est cruciale pour l'accès à la dynamique temporelle. Comme nous l'avons vu, les techniques de spectroscopie attoseconde basées sur la HHG donnent un accès direct et complètement expérimental sans recourir à aucune information théorique. Ceci les rend applicables à une grande

variété de systèmes. Pour réaliser des expériences complètes résolues en temps, qui nécessitent une détection en coïncidence et donc une cadence élevée, de nouvelles sources HHG sont ainsi développées à partir de lasers de cadence 100 kHz (Ye et al., 2020).

Les lasers à électrons libres permettent désormais de générer des impulsions XUV de plus en plus courtes et très intenses. Leur caractérisation temporelle est maintenant accessible – par exemple Duris et al. (2020) ont caractérisé des impulsions attosecondes isolées à LCLS, Stanford et Maroju et al. (2020) des trains d'impulsions à FERMI, Trieste). Ces nouvelles sources permettent déjà de mener de premières études de photoionisation résolue angulairement à deux photons : on peut notamment citer l'étude dans l'hélium de Meister et al. (2020) à DESY, Hambourg, ou encore celle de You et al. (2020) dans le néon à FERMI dans laquelle la différence de phase spectrale entre différents chemins est extraite. Ces différentes sources XUV sont ainsi complémentaires et prometteuses pour les études de photoionisation résolues temporellement à des échelles de temps ultrabrèves (Ueda et al., 2019).

Une autre piste pour résoudre les différents canaux d'ionisation des systèmes étudiés est de travailler avec un formalisme plus général, consistant à décrire le paquet d'ondes électronique émis par une matrice densité. La mesure des spectres de photoélectrons obtenus par excitation par le peigne harmonique XUV correspond ainsi à la mesure des éléments diagonaux de cette matrice. Pour caractériser complètement le paquet d'ondes électronique obtenu, il est également nécessaire d'accéder aux éléments non-diagonaux. Pour ce faire, tous les pics de photoélectrons doivent pouvoir interférer entre eux, ce qui est possible expérimentalement en ajoutant un IR d'habillage et en augmentant son intensité (en comparaison avec l'intensité utilisée pour RABBIT) afin de permettre des transitions multiphotoniques couplant tous les pics du spectre. Une analyse Mixed-FROG (Bourassin-Bouchet et Couprie, 2015) permet alors de reconstruire le paquet d'ondes électronique. Cela a permis dans un premier temps d'identifier des sources expérimentales de décohérence électronique (fluctuations du délai IR-XUV, résolution limitée du spectromètre) et d'ouvrir la possibilité de mettre en évidence une décohérence quantique, telle qu'une somme incohérente de canaux d'ionisation (Bourassin-Bouchet et al., 2020). Ce type de mesure, qui propose un cadre plus général permettant d'approfondir la métrologie/ spectroscopie attoseconde sur source harmonique mais aussi sur FEL, suscite un intérêt croissant.



---

# Mesures complémentaires de la résolution du VMI

Dans cette annexe, des mesures complémentaires à celles présentées dans le chapitre 2 pour la résolution du VMI de SE1 sont présentées.

Une première estimation de la résolution du VMI a été effectuée en considérant sa capacité de séparation d'états proches spectralement dans différents gaz cibles.

Nous présentons premièrement des mesures à basses énergies obtenues grâce à une lampe à décharge à hélium.

Deuxièmement, nous présentons une étude à plus haute énergie, visant à la détection d'électrons Auger du xénon dans le VMI, qui permettent de déterminer la résolution du VMI à quelques énergies. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résolutions montrées au chapitre 2 dans le cas d'une détection optimisée à haute énergie.

## A.1 Etude avec une source fine spectralement

Les conditions expérimentales pour ces études (tensions sur les électrodes, réglage de l'objectif de la caméra optimisé au centre de l'image) sont choisies pour optimiser la résolution sur les structures recherchées.

Les premières mesures effectuées dans le VMI ont été faites en utilisant une lampe à décharge comme source de photons. Il s'agit d'une lampe remplie d'hélium qui génère de façon continue des photons à 21,21 eV (ce qui correspond à la raie de l'hélium I). L'intérêt d'une telle source est qu'elle est d'une très grande finesse spectrale, que l'on peut alors considérer comme infiniment fine devant la résolution du détecteur. Ainsi on peut négliger l'influence de la largeur spectrale de la source lumineuse sur la largeur des pics mesurés. Cette lampe a été utilisée pour photoioniser de l'argon. Ces mesures, présentées Figure A.1 (a), ont permis une première estimation de la résolution du VMI en séparant le couplage spin-orbite de l'argon, d'une largeur de 177 meV à l'énergie finale de respectivement 5,27 eV (pour l'état  $^2P_{1/2}$ ) et 5,42 eV (pour  $^2P_{3/2}$ ). On majore ainsi la résolution par

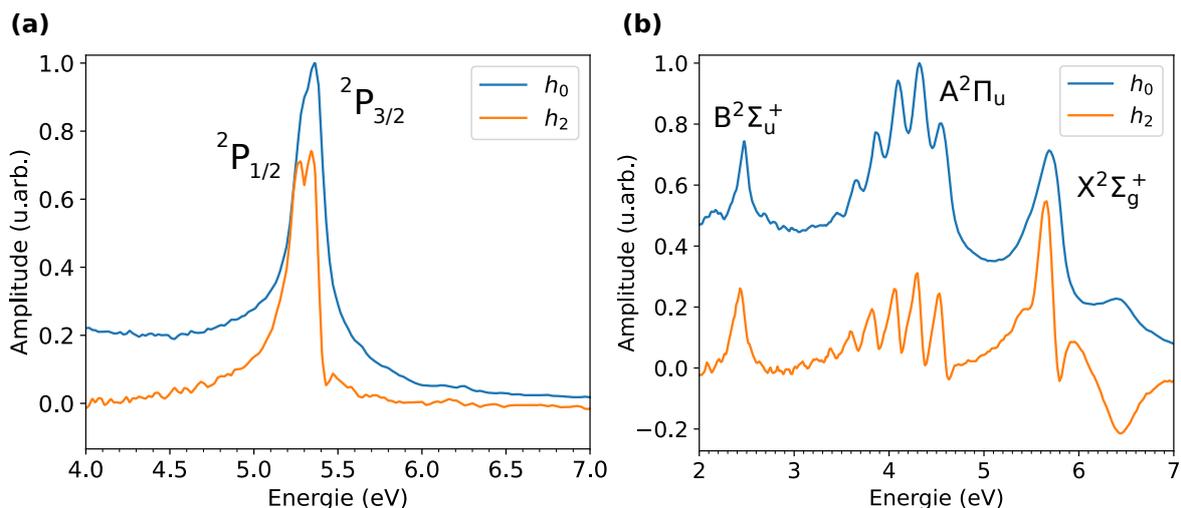


FIGURE A.1 – Spectre de photoélectrons ( $h_0$ ) et projection sur le polynôme de Legendre  $P_2$  mesurés par photoionisation par la lampe à décharge dans l'argon (a) et le diazote (b). Dans les deux cas, le potentiel répulseur est de  $-2,250$  kV, le potentiel extracteur de  $-1,808$  eV. Les images ont été circularisées avant inversion d'Abel (voir B).

$$\frac{\Delta E}{E} = 0,177/5,27 = 3,36\% \quad (\text{A.1})$$

Cette estimation est supérieure à la résolution relative simulée avec des potentiels appliqués aux électrodes de  $-2,250$  kV et  $-1,808$  kV et une zone d'interaction de  $0,1 \times 7$  mm, qui est de 2,3%. Plusieurs facteurs peuvent expliquer la perte de résolution, notamment la distorsion de l'image, qu'il a été nécessaire de circulariser (cf annexe B).

Des mesures effectuées dans le diazote, montrées Figure A.1 (b), ont également permis de montrer que l'on pouvait clairement résoudre les états vibrationnels de la bande A de la molécule, séparés d'environ 200 meV et portés à des énergies autour de 4 eV par la lampe à décharge. Cela ne permet pas d'estimer finement la résolution puisqu'ils sont très clairement séparés. Cependant, la capacité à séparer les états vibrationnels de l'état A ionisés par les harmoniques à des énergies plus élevées constitue un critère intéressant pour la résolution du VMI.

## A.2 Etudes sur source harmonique

### A.2.1 Photoionisation du diazote

L'étude de la résolution du VMI a été poursuivie en utilisant désormais une source harmonique. L'objectif était de vérifier si les niveaux vibrationnels de l'état A pouvaient être résolus dans les différentes bandes harmoniques.

La bande harmonique la plus élevée où les états vibrationnels ont été mesurés est la bande harmonique 15, montrée sur la Figure A.2 : la séparation des pics, que l'on peut déjà percevoir dans le spectre intégré angulairement, est très claire dans le spectre intégré sur

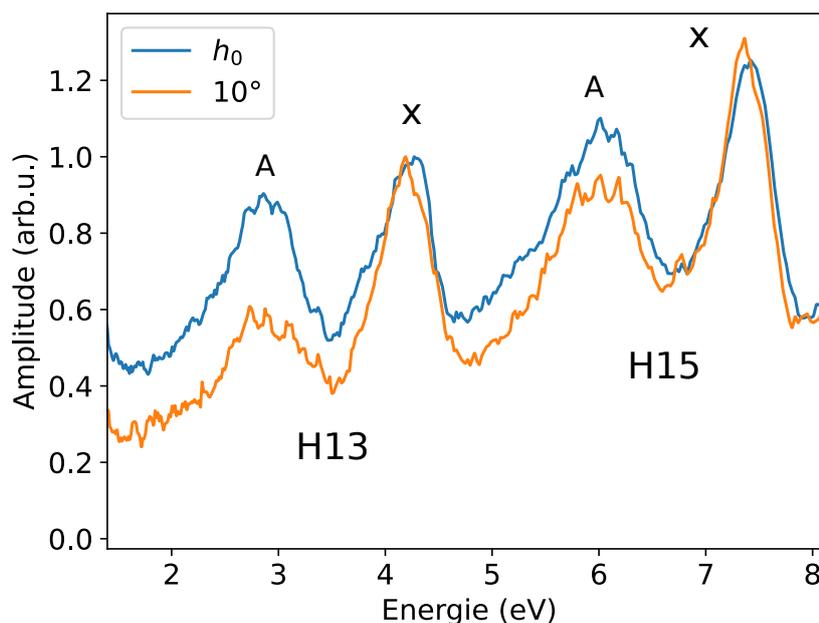


FIGURE A.2 – Spectre de photoélectrons ( $h_0$ ) et spectre intégré sur un cône entre  $-10$  et  $10^\circ$  autour de l'axe de polarisation du laser dans le diazote photoionisé par des harmoniques d'ordre élevé générées dans l'argon. L'image a été circularisée avant inversion d'Abel (voir B).

un cône de  $20^\circ$  autour de la polarisation de l'XUV. Ces états sont séparés de 200 meV à 6,5 eV dans le VMI, ce qui permet de majorer la résolution relative à 3,8%. La séparation des états vibrationnels est beaucoup moins contrastée que dans le cas de la lampe à décharge, ce qui est notamment dû à la largeur spectrale des harmoniques (ici de l'ordre de 400 meV), dont la contribution ne peut plus être négligée dans la largeur totale des pics.

Il est alors difficile de dire qu'on a une évaluation claire de la résolution spectrale du VMI puisque la largeur spectrale de la source de photons est du même ordre de grandeur que la résolution spectrale absolue de l'instrument.

### A.2.2 Séparation de pics fins spectralement

Une seconde étude a été effectuée afin de caractériser le spectromètre avec les électrons Auger du xénon.

Des harmoniques d'ordre élevé sont tout d'abord générées dans une cellule de 20 mm remplie de néon avec des impulsions IR à 27 fs de puissance moyenne 3,6 W, donc une intensité de  $6,5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>. Elles sont ensuite filtrées par un filtre en zirconium, qui ne transmet que les harmoniques de plus de 60 eV d'énergie de photon. Cela permet de détecter les électrons Auger (d'énergie finale entre 8 et 35 eV environ) sans recouvrement spectral avec les photoélectrons directs qui seraient issus de l'ionisation du xénon avec des harmoniques plus basses (voir la calibration du MBES section 2.1.3.2). La détection dans le VMI était alors effectuée dans les mêmes conditions de réglage de la caméra que pour les données obtenues dans la section 2.3.3.1 et les potentiels appliqués aux électrodes étaient de  $V_R = -4,95$  kV et  $V_Z = -3,885$  kV.

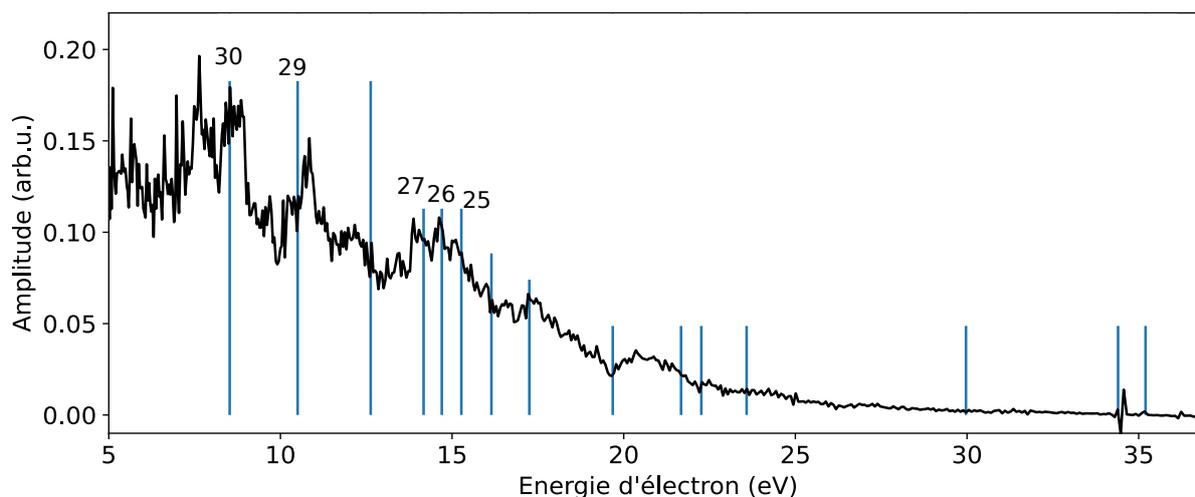


FIGURE A.3 – Spectre d'électrons ( $h_0$ ) Auger du xénon détecté dans le VMI après 45 minutes d'accumulation. Les lignes verticales correspondent aux positions auxquelles les pics Auger 1 à 30 sont attendus d'après [Carroll et al. \(2002\)](#). Les pics numérotés sont considérés comme identifiés de façon suffisamment claire et fiable.

Le niveau de signal s'est avéré très faible dans le VMI, même après une accumulation de 45 minutes. La Figure A.3 présente le spectre avec le plus fort niveau de signal obtenu lors de nos mesures. Un grand nombre de pics Auger se sont pas détectés faute de signal, mais il est du moins possible d'identifier le triplet 25-26-27 aux énergies 15,27, 14,70 et 14,17 eV et ainsi d'obtenir une majoration de la résolution relative de 3,3% à 14,9 eV (énergie moyenne entre les pics 25 et 26).

Il est également possible de considérer l'élargissement de certains pics Auger dû à la convolution avec la réponse spectrale du spectromètre. Les pics 29 et 30 (à 8,43 et 10,53 eV), de largeur inférieure à 100 meV ([Carroll et al., 2002](#)), peuvent être ajustés par des fonctions gaussiennes. On obtient alors des largeurs de respectivement 310 et 370 meV pour ces pics. L'équation (2.4) permet d'en déduire que cela correspond à des résolutions de respectivement 3,6 et 3,5% à ces énergies. Ces valeurs sont cohérentes avec celle déterminée par la séparation du doublet et celles déterminées lors de l'étude de l'élargissement spectral des harmoniques dans le VMI (voir chapitre 2), l'ensemble de ces résultats est montré Figure A.4.

Ces mesures ayant été effectuées dans les mêmes conditions de détection que l'étude de la section 2.3.3.1, il est possible d'ajouter les résolutions déterminées à ces énergies ponctuelles et de compléter l'étude. Le résultat est présenté dans la Figure A.4. Est également ajoutée la séparation de la bande harmonique et de la *sideband* les plus énergétiques à 42 eV, obtenues en ajoutant un IR d'habillage aux harmoniques. Ces points sont en bon accord avec la courbe obtenue en mesurant l'élargissement des pics harmoniques par la fonction d'appareil du VMI.

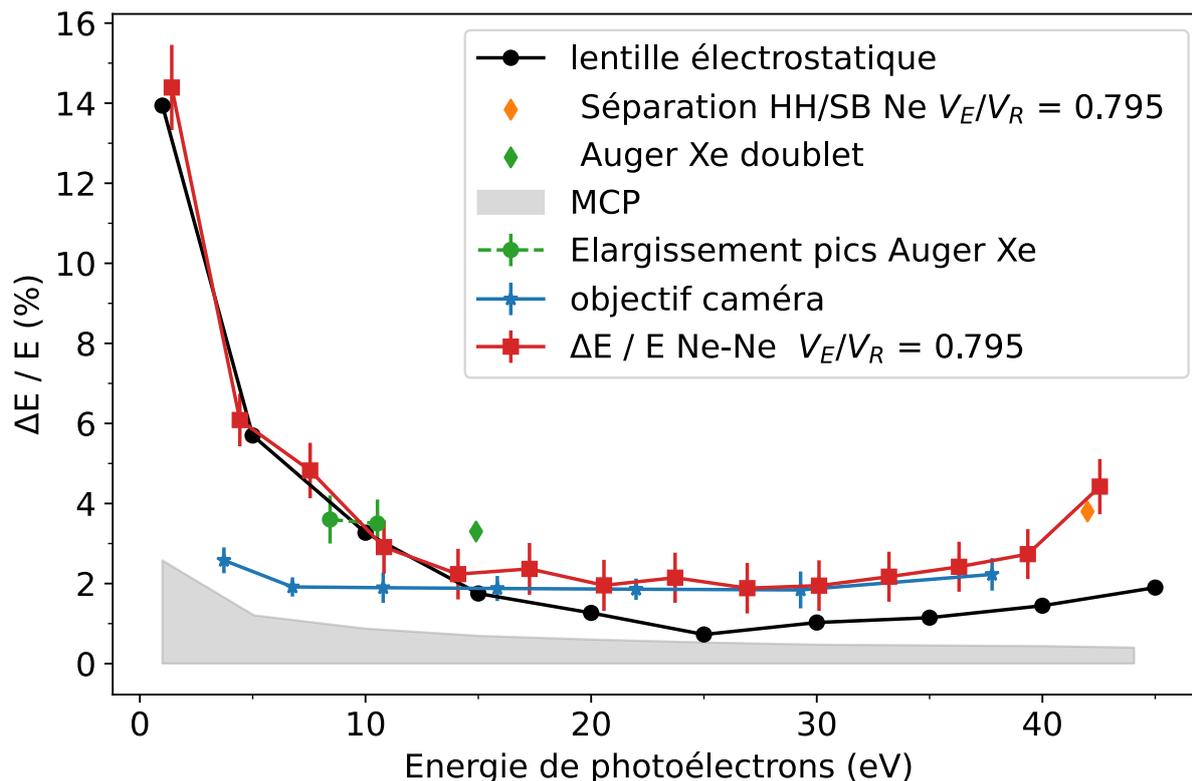


FIGURE A.4 – Résolution relative expérimentale (rouge) comparée à la limite de résolution de la lentille électrostatique (cercles noirs) et de la caméra dans des conditions de détection identiques à la Figure 2.15 (bleu) et de la MCP (en gris). Une évaluation ponctuelle de la résolution – dans des conditions identiques pour la lentille électrostatique – effectuée dans le néon en ajoutant l'IR d'habillage pour générer des sidebands (en orange). Est montrée également la résolution déterminée à partir de l'élargissement des pics Auger du xénon (cercles verts) et la séparation du doublet Auger 26-27 du xénon (losange vert).



---

## Circularisation des images du VMI

L'inversion d'Abel peut être appliquée directement aux images enregistrées par la caméra. Cependant, ces dernières présentent des défauts de symétrie centrale qui contribuent à l'élargissement des pics sur  $h_0$  et à une mauvaise estimation des coefficients d'anisotropie, en particulier pour les électrons d'énergies élevées. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de cette asymétrie, en particulier l'imperfection du blindage magnétique et la légère asymétrie des électrodes.

Dans cette annexe, deux méthodes de circularisation des images sont présentées. Ces méthodes doivent être choisies et adaptées selon les images étudiées. Il est parfois contre-productif de chercher à circulariser les images, en particulier lorsque les pics étudiés sont de faible énergie.

Dans le corps du texte de cette thèse, certaines données utilisées pour caractériser la résolution du VMI sont circularisées comme précisé ci-dessous. Les données utilisées dans le chapitre 5 ne sont pas circularisées.

### **B.1 Représentation en coordonnées polaires**

Pour trouver le centre des images, nécessaire à l'algorithme d'inversion d'Abel, nous affichons les images en coordonnées polaires et considérons une énergie où un signal est visible dans toutes les directions. Si le centre de l'image est bien choisi (sous l'hypothèse d'une parfaite circularité), tous les électrons correspondant à cette énergie doivent être alignés. Cela rend la recherche du centre plus facile visuellement que de considérer des cercles sur les images brutes, comme représenté sur la Figure B.1. On considère que l'image est bien centrée lorsque pour une harmonique donnée, la position du maximum de signal à 0 et à 180° est à un même rayon (bon centrage selon l'axe  $p_y$  de l'image) et celle à -90 et 90° est un même rayon également (bon centrage en  $p_x$ ).

Deux types d'imperfections apparaissent dans le cas où les images ne sont pas parfaitement circulaires.

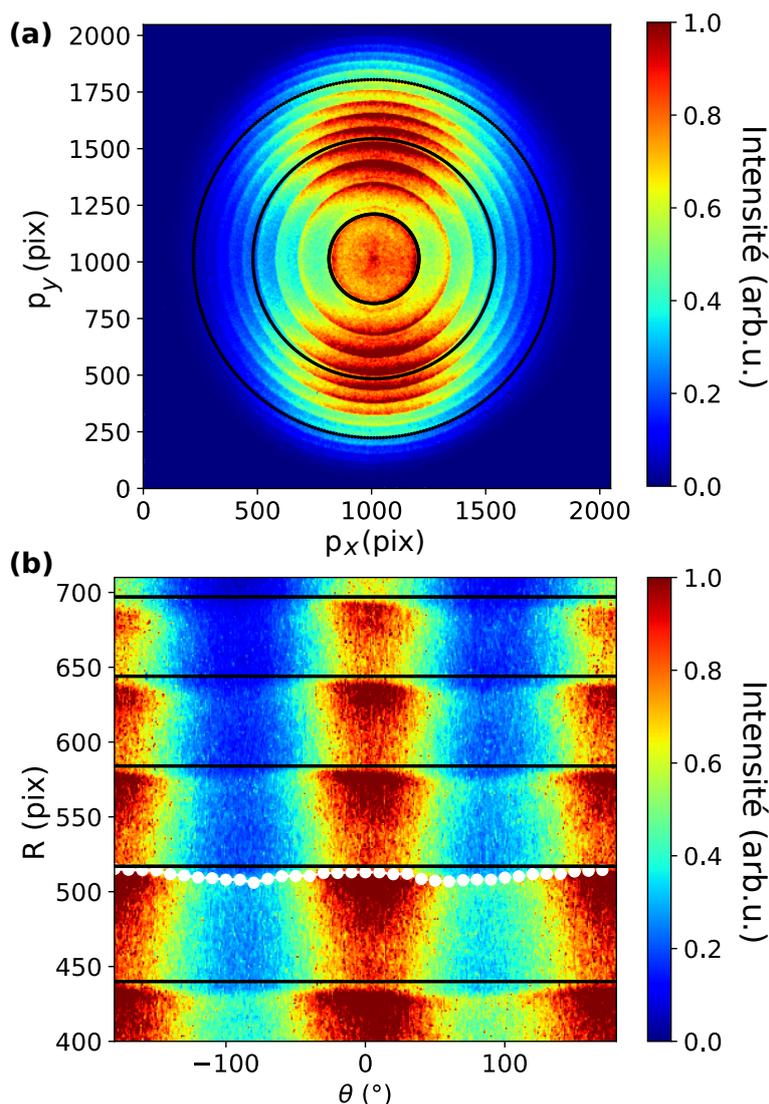


FIGURE B.1 – (a) Image obtenue dans le VMI : photoélectrons issus de l'ionisation du néon par des harmoniques générées dans le néon, en présence d'un filtre aluminium, pour un potentiel répulseur de 5 kV. (b) Zoom de l'image représentée en coordonnées polaires. Les cercles blancs correspondent aux maxima locaux du signal pour un rayon compris entre 500 et 530 pixel. Les lignes noires (cercles en (a) et lignes horizontales en (b)) permettent de visualiser un rayon donné et de vérifier la circularité des images.

### Centrage sur toute la gamme spectrale

Si le centrage paraît convenable pour une certaine gamme de rayons (dans la Figure B.1, pour les rayons entre 400 et 600 pixels), on commence à voir un écart entre le rayon du maximum de signal à 0 et 180° pour la bande entre 650 et 700 pixels sur cette même image. Cet écart paraît de plus en plus grand à mesure que l'on considère des rayons plus grands. La circularité des images n'est donc pas parfaite, et cela est de plus en plus visible à mesure que des plus grands rayons sont considérés.

### Ellipticité

Même si le centrage est correct, une ellipticité peut également apparaître. Sur l'image en coordonnées polaires Figure B.1 (b), les cercles blancs, placés sur le maximum local de la bande à différents angles sont ainsi clairement situés à des rayons plus petits à  $-90$  et  $+90^\circ$  qu'à  $0$  et  $180^\circ$ . Si la sphère était parfaitement projetée, ces cercles seraient positionnés à un même rayon.

Ces deux types de distorsions peuvent être corrigés en traitant l'image avant inversion d'Abel.

## B.2 Circularisation à un rayon particulier

Dans le cas des données obtenues dans le VMI avec une lampe à décharge, les images sont elliptiques. Dominique Platzer (2020) propose d'ajuster la dépendance angulaire du rayon d'une structure présentant un niveau de signal élevé à tout angle de détection, puis d'inverser cette relation pour reconstruire une image circularisée.

Dans la Figure B.2, on considère un pic de photoémission de l'argon excité par une lampe à décharge d'hélium émettant à 21,21 eV. L'image brute (a) présente un cercle de rayon  $\sim 550$  pix qui correspond au pic d'ionisation de l'argon. La structure asymétrique au centre est due à la présence d'électrons secondaires (générés lorsque les cations issus de la photoionisation entrent en collision avec l'extracteur) qui ne peuvent pas être éliminés en synchronisant la détection sur la source de photons<sup>1</sup>, qui est ici continue.

L'image brute (a) est représentée en coordonnées polaires (b), "zoomée" sur le pic pour mettre en évidence le défaut de circularité : le pic est théoriquement à rayon constant pour tout angle, mais il varie ici sur 20 pixels selon l'angle d'émission considéré. Il n'est pas possible de trouver un centre qui permette de compenser cet écart. Ce défaut de circularité est si important que, bien qu'il soit possible de distinguer le doublet dû au couplage spin-orbite de l'argon sur les images brutes, il n'est plus possible de le résoudre sur  $h_0$  après application de l'inversion d'Abel.

La limite du pic est alors ajustée avec la fonction

$$R(\theta) = R_{\text{eff}} [1 + a_1 \sin(\theta - \phi_1) + a_2 \sin(\theta - \phi_2)]^2, \quad (\text{B.1})$$

avec  $a_1$ ,  $\phi_1$ ,  $a_2$ ,  $\phi_2$  les paramètres de l'ajustement et  $R_{\text{eff}}$  un rayon effectif moyen estimé manuellement dont la valeur ne sert que pour l'ajustement. Cette équation est ensuite inversée en tout point  $(R(\theta), \theta)$  de l'image :

$$R_{\text{circ}} = \frac{R(\theta)}{1 + a_1 \sin(\theta - \phi_1) + a_2 \sin(\theta - \phi_2)^2} \quad (\text{B.2})$$

et permet de constituer une nouvelle matrice de coordonnées  $(R_{\text{circ}}, \theta)$ , représentée Figure B.2 (c). Elle est ensuite convertie en coordonnées cartésiennes  $(X, Y)$  pour y appliquer la transformée d'Abel inverse, qui permet de voir que le VMI permet effectivement de résoudre le double pic (cf Figure A.1).

1. comme c'est le cas dans les données obtenues sur la ligne SE1

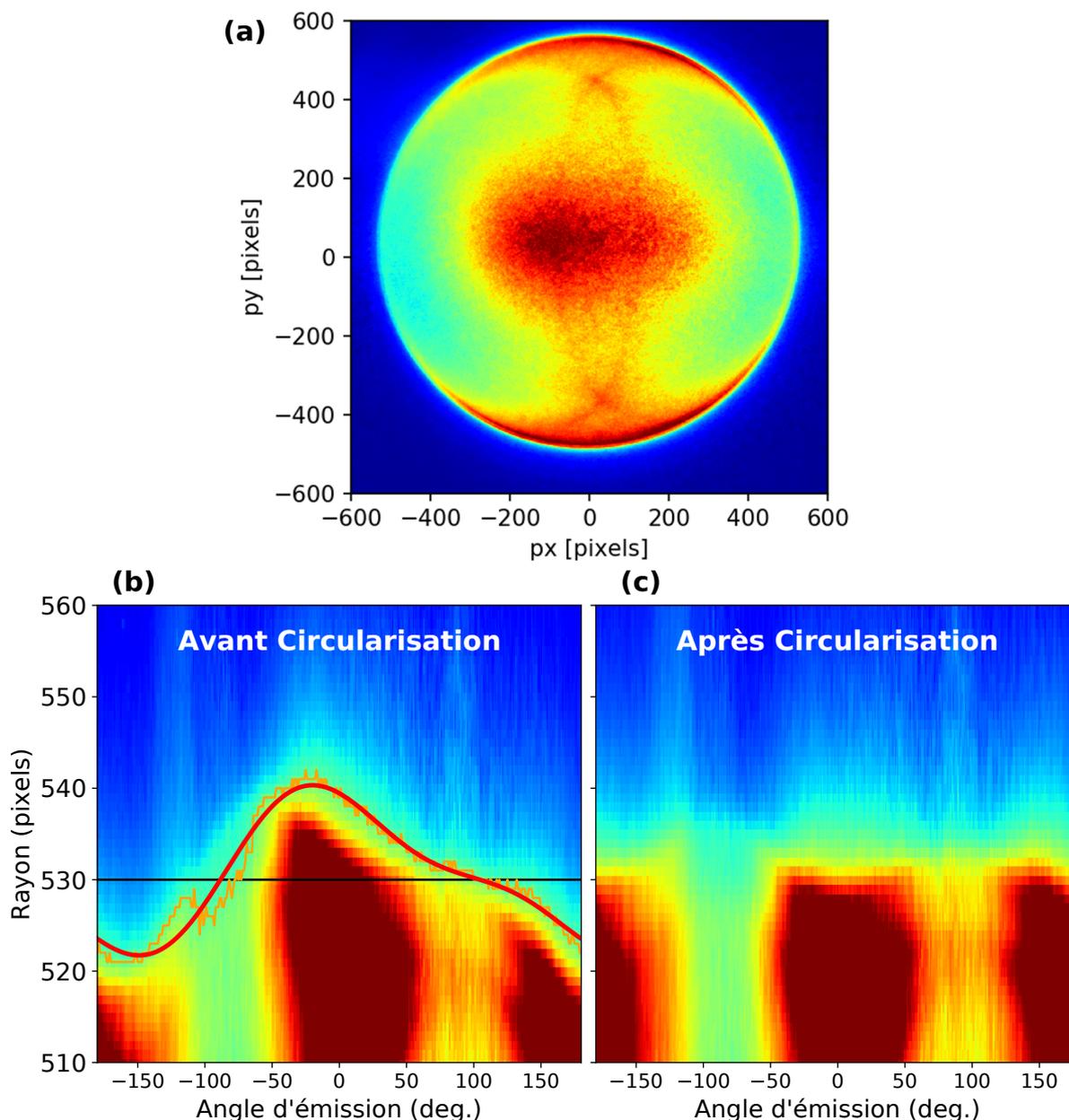


FIGURE B.2 – Image de la figure (a) correspondant aux données montrées Figure A.1(a) tracée en coordonnées polaires et agrandie sur la zone de contraste élevé (b) avant circularisation, la ligne noire représentant le rayon  $R_{\text{eff}} = 530$ , la ligne orange la fonction  $R_{\text{exp}}(\theta)$  ajustée par la fonction  $R(\theta)$  tracée en rouge (c) après circularisation. L'angle d'émission est défini par rapport à l'axe vertical, il est positif sur la partie droite de l'image et négatif sur sa partie gauche. D'après Platzer (2020).

Cette méthode ne permet cependant pas de circulariser correctement les images présentant des pics à de nombreux rayons différents, comme lorsqu'on considère un large peigne harmonique détecté dans le néon (Figure B.1) : l'ellipticité des projections dépend du rayon considéré sur l'image de façon non triviale.

### B.3 Correction de la distorsion pour les harmoniques dans le néon

Une autre transformation s'avère plus adaptée pour les données obtenues avec les harmoniques d'ordre élevé dans le néon présentées au chapitre 2 (section 2.3.3.1) et dont l'image brute est montrée précédemment à la Figure B.1.

On peut ajuster la dépendance angulaire pour tout rayon  $R$  avec la relation

$$R_{\text{circ}} = R(\theta) \times [1 + a_0 \cos(\theta)], \quad (\text{B.3})$$

avec  $a_0$  un terme constant à déterminer, de l'ordre de 1%.

L'effet de la circularisation est surtout visible à grand rayon (et donc grande énergie) et ne modifie quasiment pas les images en coordonnées polaires. Une amélioration est cependant visible sur  $h_0$  et  $h_2$  après circularisation, présentés Figure B.3. Les pics harmoniques ressortent en effet plus nettement du signal de fond à partir de 20 eV dans le spectre intégré angulairement. Les pics dans  $h_2$  sont également significativement plus étroits après circularisation.

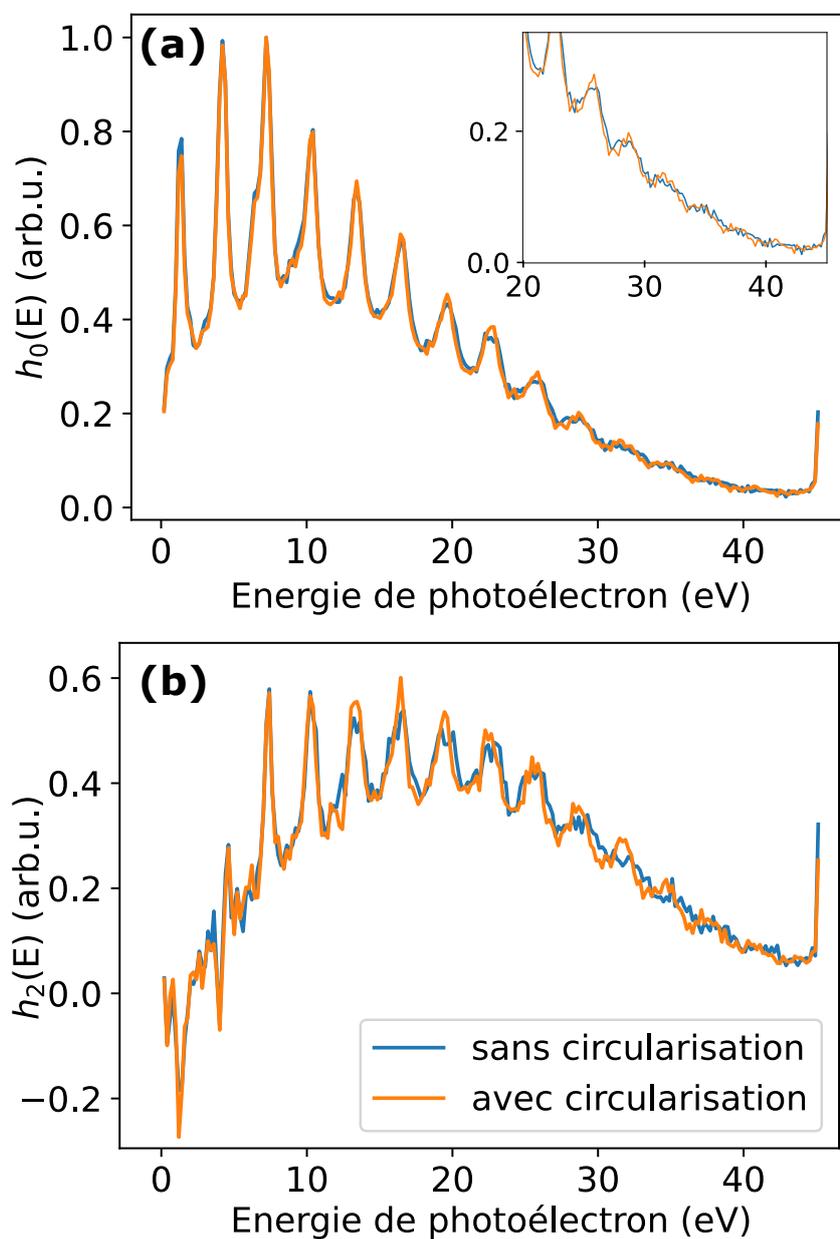


FIGURE B.3 – Spectres  $h_0$  (a) et  $h_2$  (b) extraits après inversion d'Abel sur les images circularisées et non circularisées.

---

# Remerciements

En premier lieu, je voudrais remercier Amelle Zaïr et Yann Mairesse d'avoir accepté d'être les rapporteurs ce manuscrit, et ce dans un temps relativement court. Je remercie aussi grandement Nora Berrah, Charles Bourassin-Bouchet et Laurent Nahon qui ont fait partie de mon jury. Merci à tous pour vos retours très positifs, vos remarques et vos questions très pertinentes et intéressantes lors de ma soutenance.

Je voudrais remercier mon directeur de thèse, Pascal Salières, pour son encadrement et ces trois années dans l'équipe "SE1" à ATTOLab. Merci notamment pour ta pédagogie et ta patience, et les nombreuses discussions qui m'ont permis de comprendre au mieux nos travaux et leur contexte. Je te remercie aussi pour ton enthousiasme et ton exigence, qui m'ont poussés à aller toujours plus loin, à toujours compléter les expériences et les analyses, mais aussi à bien soigner et structurer la communication de nos résultats, et en particulier ce présent manuscrit. Je remercie également Thierry Ruchon, co-encadrant de cette thèse, pour ses coups de main en salle de manip', son écoute et sa disponibilité.

Lors de ces trois années au LIDYL, j'ai eu l'occasion de travailler en collaboration avec Lionel Poisson, que je remercie chaleureusement de son aide notamment pour comprendre le fonctionnement d'un VMI et le traitement des données. Je remercie également Margherita Turconi et Stefan Haessler, avec lesquels j'ai pu travailler au tout début de ma thèse sur les manip's 'à deux couleurs'.

Je veux remercier tous les membres de l'équipe 'SE1' sans qui cette thèse n'aurait vraiment pas été la même. Un très grand merci à Dominique Platzer, qui m'a transmis pendant son doctorat ses connaissances sur la manip', un très chouette VMI et qui a fait marcher un nombre impressionnant d'interfaces python. Merci aussi pour ton calme, ta détermination, ton humour pince-sans-rire et ton honnêteté intellectuelle exemplaires. Je ne peux évidemment pas oublier Mariusz Lejman, auprès duquel j'ai beaucoup appris et qui n'a pas compté ses heures en salle expérimentale. Merci aussi à Antoine Covolo, qui en quelques mois de stage a bien fait avancer l'analyse et la représentation des données 3D dans l'hélium. Je remercie David Bresteau pour son zen et sa méthode qui nous ont permis

de dépanner la manip' à de nombreuses reprises. Merci également à Lucie Maëder pour ces (presque) deux années de collaboration ainsi qu'à Hugo Marroux et Constant Schouder, que j'ai côtoyé brièvement mais avec bonheur.

J'ai également eu l'occasion de croiser beaucoup d'autres personnes lors de ces trois années au LIDYL, qui ont contribué à un environnement de travail très positif. Je remercie donc Christiana Alexandridi et Anna Golinelli, ainsi que Jennifer Joseph, que j'ai croisées à mes débuts, mes voisins de SE10 et SE1 bis Mekha Vimal, Martin Luttmann et Mauro Fanciulli pour leur bonne humeur, Guillaume Gallician et Lea Bosse pour les bons moments lors de mes premières expériences avec un VMI, les "anciens-nouveaux" Lou Barreau et Romain Généaux pour leur énergie. Je remercie également le groupe de Willem Boutu et Hamed Merdji, dont Sven Fröhlich, Shatha Kaassamani, Viktoria Nefedova et David Gauthier.

Je voudrais aussi remercier toutes les personnes qui ont contribué à rendre les expériences possibles au laboratoire. En premier lieu, le groupe SLIC, composé de Pascal d'Oliveira, Jean-François Hergott, Olivier Tcherbakoff et Fabien Lepetit qui ont géré l'ensemble de la source laser et que je remercie pour leur aide et leur travail. Je remercie Olivier Gobert pour son aide dans la mise en place du dispositif de triplage de fréquence utilisé pour les mesures dans l'iodométhane.

Les expérimentations nécessitent l'aide de nombreuses personnes sur le plan technique. Je voudrais ainsi remercier Sylvain Foucquart et André Fillon à l'atelier de mécanique, Marc Billon pour son aide pour l'installation de toutes sortes d'éléments de la manip, Rodolphe Burtel qui a pris son relai ainsi qu'Ismaël Vadillo-Torre pour son aide avec l'électronique. Je remercie également Georges Vigneron, ingénieur sécurité du laboratoire, et Sylvie Jubera, responsable réseau, avec laquelle j'ai interagi tout au long de ma thèse et que je remercie particulièrement pour son aide dans la mise en place de la partie "visioconférence" de la soutenance. Je remercie également Véronique Gerczy et Caroline Lebé au LIDYL pour leur aide administrative, ainsi que Jacques Robert, Nathalie Schwart et Nadia Chapiteau à l'école doctorale.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ont été réalisés dans le cadre de différentes collaborations. La manip 'iodométhane' a ainsi été réalisée en collaboration avec le groupe de Marc Simon (LCPMR, Paris) dont en particulier Tatiana Marchenko, Francis Penent, Jérôme Palaudoux, Loïc Journal, Pascal Lablanquie et Oksana Traknikova et avec Denis Cubaynes (ISMO, Orsay). Merci en particulier à Francis Penent et Denis Cubaynes pour leur aide avec le réglage et la calibration du MBES. Merci également à Basile Würmser, Jérémie Caillat et Richard Taïeb (LCPMR) pour leurs études théoriques qui nous permettent d'avancer dans la compréhension de nos résultats. La manip 'RABBIT dans un VMI' a été effectuée en collaboration avec Vincent Lorient et Franck Lépine (ILM, Lyon) avec lesquels nous avons comparé et discuté nos données et avec Jérémie Caillat et Richard Taïeb, que je remercie chaleureusement pour leurs calculs et les échanges fructueux que nous avons eus.

Dernier point mais non des moindres, je voudrais remercier mes amis et ma famille pour leur soutien lors de ces trois mémorables années de thèse.

---

# Bibliographie

- Agostini, P., Fabre, F., Mainfray, G., Petite, G. et Rahman, N. K. (1979). Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms, *Phys. Rev. Lett.*, 42, 1127–1130. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.42.1127>.  
Cité page 19
- Alexandridi, C., Platzer, D., Barreau, L., Busto, D., Zhong, S., Turconi, M., Neoričić, L., Laurell, H., Arnold, C. L., Borot, A., Hergott, J.-F., Tcherbakoff, O., Lejman, M., Gisselbrecht, M., Lindroth, E., L'Huillier, A., Dahlström, J. M. et Salières, P. (2021). Attosecond photoionization dynamics in the vicinity of the Cooper minima in argon, *Phys. Rev. Research*, 3, L012012. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.3.L012012>.  
Cité pages 15, 38, et 132
- Alexandridi, C.-A. Attosecond spectroscopy : study of the photoionization dynamics of atomic gases close to resonances. Theses, Université Paris-Saclay, (2018). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02303047>.  
Cité pages 37 et 133
- Amini, K., Savelyev, E., Brauße, F., Berrah, N., Bomme, C., Brouard, M., Burt, M., Christensen, L., Düsterer, S., Erk, B., Höppner, H., Kierspel, T., Krecinic, E., Lauer, A., Lee, J. W. L., Müller, M., Müller, E., Mullins, T., Redlin, H., Schirmel, N., Thøgersen, J., Techert, S., Toleikis, S., Treusch, R., Trippel, S., Ulmer, A., Vallance, C., Wiese, J., Johnsson, P., Küpper, J., Rudenko, A., Rouzée, A., Stapelfeldt, H., Rolles, D. et Boll, R. (2018). Photodissociation of aligned CH<sub>3</sub>I and C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>I molecules probed with time-resolved Coulomb explosion imaging by site-selective extreme ultraviolet ionization, *Structural Dynamics*, 5(1), 014301. <https://doi.org/10.1063/1.4998648>.  
Cité page 91
- Aseyev, S. A., Ni, Y., Frasiniski, L. J., Muller, H. G. et Vrakking, M. J. J. (2003). Attosecond Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 223902. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.223902>.  
Cité pages 15, 135, et 143
- Attar, A. R., Bhattacharjee, A. et Leone, S. R. (2015). Direct Observation of the Transition-State Region in the Photodissociation of CH<sub>3</sub>I by Femtosecond Extreme Ultraviolet Transient Absorption Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(24), 5072–5077. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02489>. PMID : 26636176.  
Cité pages 118 et 189
- Auger, P. (1925). Sur l'effet photoélectrique composé, *Journal de Physique et le Radium*, 6(6), 205–208. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:0192500606020500>.  
Cité pages 12 et 58
- Augst, S., Strickland, D., Meyerhofer, D. D., Chin, S. L. et Eberly, J. H. (1989). Tunneling ionization of noble gases in a high-intensity laser field, *Phys. Rev. Lett.*, 63, 2212–2215. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.63.2212>.  
Cité page 21
- Autuori, A., Platzer, D., Lejman, M., Gallician, G., Maëder, L., Covolo, A., Bosse, L., Dalui, M., Bresteau, D., Hergott, J.-F., Tcherbakoff, O., Marroux, H. J. B., Lorient, V., Lépine, F., Poisson, L., Taïeb, R., Caillat, J. et Salières, P. (2021). Anisotropic dynamics of two-photon ionization : An attosecond movie of photoemission, *ArXiv*. <https://arxiv.org/abs/2107.13990>.  
Cité page 185
- Balcou, P., Salières, P., L'Huillier, A. et Lewenstein, M. (1997). Generalized phase-matching conditions for high harmonics : The role of field-gradient forces, *Phys. Rev. A*, 55, 3204–3210. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.55.3204>.  
Cité page 30

- Barreau, L., Petersson, C. L. M., Klinker, M., Camper, A., Marante, C., Gorman, T., Kiesewetter, D., Argenti, L., Agostini, P., González-Vázquez, J., Salières, P., DiMauro, L. F. et Martín, F. (2019). Disentangling Spectral Phases of Interfering Autoionizing States from Attosecond Interferometric Measurements, *Phys. Rev. Lett.*, 122, 253203. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.253203>.  
Cité page 133
- Barreau, L. Étude de dynamiques de photoionisation résonante à l'aide d'impulsions attosecondes. Theses, Université Paris Saclay (COmUE), (2017). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01686442>.  
Cité pages 21, 29, et 133
- Beaulieu, S., Comby, A., Clergerie, A., Caillat, J., Descamps, D., Dudovich, N., Fabre, B., Généaux, R., Légaré, F., Petit, S., Pons, B., Porat, G., Ruchon, T., Taïeb, R., Blanchet, V. et Mairesse, Y. (2017). Attosecond-resolved photoionization of chiral molecules, *Science*, 358(6368), 1288–1294. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aao5624>.  
Cité pages 16, 120, et 144
- Boll, D. I. R., Fojón, O. A., McCurdy, C. W. et Palacios, A. (2019). Angularly resolved two-photon above-threshold ionization of helium, *Phys. Rev. A*, 99, 023416. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.99.023416>.  
Cité page 165
- Bourassin-Bouchet, C. et Couprie, M.-E. (2015). Partially coherent ultrafast spectrography, *Nature Communications*, 6, 6465. <https://doi.org/10.1038/ncomms7465>.  
Cité page 191
- Bourassin-Bouchet, C., Mang, M. M., Delmotte, F., Chavel, P. et de Rossi, S. (2013). How to focus an attosecond pulse, *Opt. Express*, 21(2), 2506–2520. <http://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-21-2-2506>.  
Cité page 126
- Bourassin-Bouchet, C., Barreau, L., Gruson, V., Hergott, J.-F., Quéré, F., Salières, P. et Ruchon, T. (2020). Quantifying De-coherence in Attosecond Metrology, *Phys. Rev. X*, 10, 031048. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.10.031048>.  
Cité page 191
- Brauße, F., Goldsztejn, G., Amini, K., Boll, R., Bari, S., Bomme, C., Brouard, M., Burt, M., de Miranda, B. C., Düsterer, S., Erk, B., Géléoc, M., Geneaux, R., Gentleman, A. S., Guillemin, R., Ismail, I., Johnsson, P., Journal, L., Kierspel, T., Köckert, H., Küpper, J., Lablanquie, P., Lahl, J., Lee, J. W. L., Mackenzie, S. R., Maclot, S., Manschwetus, B., Mereshchenko, A. S., Mullins, T., Olshin, P. K., Palaudoux, J., Patchkovskii, S., Penent, F., Piancastelli, M. N., Rompotis, D., Ruchon, T., Rudenko, A., Savelyev, E., Schirmel, N., Techert, S., Travnikova, O., Trippel, S., Underwood, J. G., Vallance, C., Wiese, J., Simon, M., Holland, D. M. P., Marchenko, T., Rouzée, A. et Rolles, D. (2018). Time-resolved inner-shell photoelectron spectroscopy: From a bound molecule to an isolated atom, *Phys. Rev. A*, 97, 043429. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.97.043429>.  
Cité pages 92, 113, 118, et 189
- Böttcher, F., Manschwetus, B., Rottke, H., Zhavoronkov, N., Ansari, Z. et Sandner, W. (2008). Interferometric long-term stabilization of a delay line : a tool for pump–probe photoelectron–photoion-coincidence spectroscopy on the attosecond time scale, *Applied Physics B*, 91(1432-0649), 287–293. <https://doi.org/10.1007/s00340-008-2987-5>.  
Cité page 37
- Busto, D., Barreau, L., Isinger, M., Turconi, M., Alexandridi, C., Harth, A., Zhong, S., Squibb, R. J., Kroon, D., Plogmacker, S., Miranda, M., Jiménez-Galán, Á., Argenti, L., Arnold, C. L., Feifel, R., Martín, F., Gisselbrecht, M., L'Huillier, A. et Salières, P. (2018). Time–frequency representation of autoionization dynamics in helium, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 51(4), 044002. <https://doi.org/10.1088%2F1361-6455%2F51%2F4/044002>.  
Cité pages 125, 133, 155, 168, et 185
- Busto, D., Vinbladh, J., Zhong, S., Isinger, M., Nandi, S., Maclot, S., Johnsson, P., Gisselbrecht, M., L'Huillier, A., Lindroth, E. et Dahlström, J. M. (2019). Fano's Propensity Rule in Angle-Resolved Attosecond Pump-Probe Photoionization, *Phys. Rev. Lett.*, 123, 133201. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.133201>.  
Cité pages 145, 148, 150, 151, 153, 154, 169, et 183
- Calegari, F., Ayuso, D., Trabatttoni, A., Belshaw, L., De Camillis, S., Anumula, S., Frassetto, F., Poletto, L., Palacios, A., Decleva, P., Greenwood, J. B., Martín, F. et Nisoli, M. (2014). Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses, *Science*, 346(6207), 336–339. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/346/6207/336>.  
Cité pages 39 et 190
- Cameron, A. E. et Eggers, D. F. (1948). An Ion “Velocitron”, *Review of Scientific Instruments*, 19(9), 605–607. <https://doi.org/10.1063/1.1741336>.  
Cité page 54

- Campana, J. E. (1987). Time-of-Flight Mass Spectrometry : a Historical Overview, *Instrumentation Science & Technology*, 16(1), 1–14. <https://doi.org/10.1080/10739148708543625>. Cité page 54
- Carlson, T. *Photoelectron and Auger Spectroscopy*. Springer US, 1975. Cité page 188
- Carroll, T. X., Bozek, J. D., Kukk, E., Myrseth, V., Sæthre, L. J., Thomas, T. D. et Wiesner, K. (2002). Xenon N<sub>4,5</sub>O Auger spectrum – a useful calibration source, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 125(2), 127–132. ISSN 0368-2048. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204802001342>. Cité pages 58, 59, 61, et 196
- Cavaliere, A. L., Müller, N., Uphues, T., Yakovlev, V. S., Baltuška, A., Horvath, B., Schmidt, B., Blümel, L., Holzwarth, R., Hendel, S., Drescher, M., Kleineberg, U., Echenique, P. M., Kienberger, R., Krausz, F. et Heinzmann, U. (2007). Attosecond spectroscopy in condensed matter, *Nature*, 449(7165), 1029. <https://doi.org/10.1038/nature06229>. Cité pages 15, 120, et 141
- Chandler, D. W. et Houston, P. L. (1987). Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization, *The Journal of Chemical Physics*, 87(2), 1445–1447. <https://doi.org/10.1063/1.453276>. Cité page 90
- Chen, C. L. et Chantry, P. J. (1979). Photon-enhanced dissociative electron attachment in SF<sub>6</sub> and its isotopic selectivity, *The Journal of Chemical Physics*, 71(10), 3897–3907. <https://doi.org/10.1063/1.438158>. Cité page 54
- Cheng, Y.-C., Oostenrijk, B., Lahl, J., Maclot, S., Augustin, S., Schmid, G., Schnorr, K., Meister, S., Rompotis, D., Manschwetus, B., Redlin, H., Bomme, C., Erk, B., Rolles, D., Boll, R., Olshin, P., Rudenko, A., Meyer, M., Johnsson, P., Moshhammer, R. et Gisselbrecht, M. (2020). Imaging multiphoton ionization dynamics of CH<sub>3</sub>I at a high repetition rate XUV free-electron laser, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 54(1), 014001. <https://doi.org/10.1088/2F1361-6455/2Fab9f0d>. Cité page 91
- Cherepkov, N. A., Raseev, G., Adachi, J., Hikosaka, Y., Ito, K., Motoki, S., Sano, M., Soejima, K. et Yagishita, A. (2000). K-shell photoionization of CO : II. Determination of dipole matrix elements and phase differences, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 33(20), 4213–4236. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/33/20/302>. Cité page 142
- Chipperfield, L., Robinson, J., Tisch, J. et Marangos, J. (2009). IdealWaveform to Generate the Maximum Possible Electron Recollision Energy for Any Given Oscillation Period, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 063003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.063003>. Cité page 39
- Cirelli, C., Marante, C., Heuser, S., Petersson, C. L. M., Jiménez-Galán, Á., Argenti, L., Zhong, S., Busto, D., Isinger, M., Nandi, S., Maclot, S., Rading, L., Johnsson, P., Gisselbrecht, M., Lucchini, M., Gallmann, L., Dahlström, J. M., Lindroth, E., L’Huillier, A., Martín, F. et Keller, U. (2018). Anisotropic photoemission time delays close to a Fano resonance, *Nature Communications*, 9(1), 955. ISSN 2041-1723. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03009-1>. Cité pages 16, 143, et 144
- Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. et Laloë, F. *Mécanique quantique II*. Hermann, 1973. Cité pages 128 et 131
- Constant, E., Garzella, D., Breger, P., Mével, E., Dorrer, C., Le Blanc, C., Salin, F. et Agostini, P. (1999). Optimizing High Harmonic Generation in Absorbing Gases : Model and Experiment, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 1668–1671. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.1668>. Cité page 31
- Cooper, J. et Zare, R. N. (1968). Angular Distribution of Photoelectrons, *The Journal of Chemical Physics*, 48(2), 942–943. <https://doi.org/10.1063/1.1668742>. Cité page 67
- Corkum, P. B. (1993). Plasma perspective on strong field multiphoton ionization, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 1994–1997. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.1994>. Cité page 20
- Corrales, M. E., González-Vázquez, J., Balerdi, G., Solá, I. R., de Nalda, R. et Bañares, L. (2014). Control of ultrafast molecular photodissociation by laser-field-induced potentials, *Nature Chemistry*, 6, 785–790. <https://doi.org/10.1038/nchem.2006>. Cité page 117
- Corrales, M. E., Lorient, V., Balerdi, G., González-Vázquez, J., de Nalda, R., Bañares, L. et Zewail, A. H. (2014). Structural dynamics effects on the ultrafast chemical bond cleavage of a photodissociation reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 8812–8818. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP54677B>. Cité page 90

- Corrales, M. E., González-Vázquez, J., de Nalda, R. et Bañares, L. (2019). Coulomb Explosion Imaging for the Visualization of a Conical Intersection, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(2), 138–143. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b03726>.  
Cité page 91
- Cryan, J. P., Glownia, J. M., Andreasson, J., Belkacem, A., Berrah, N., Blaga, C. I., Bostedt, C., Bozek, J., Buth, C., DiMauro, L. F., Fang, L., Gessner, O., Guehr, M., Hajdu, J., Hertlein, M. P., Hoener, M., Kornilov, O., Marangos, J. P., March, A. M., McFarland, B. K., Merdji, H., Petrović, V. S., Raman, C., Ray, D., Reis, D., Tarantelli, E., Trigo, M., White, J. L., White, W., Young, L., Bucksbaum, P. H. et Coffee, R. N. (2010). Auger Electron Angular Distribution of Double Core-Hole States in the Molecular Reference Frame, *Phys. Rev. Lett.*, 105, 083004. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.083004>.  
Cité page 92
- Dahlström, J. M., Guénot, D., Klünder, K., Gisselbrecht, M., Mauritsson, J., L'Huillier, A., Maquet, A. et Taïeb, R. (2013). Theory of attosecond delays in laser-assisted photoionization, *Chemical Physics*, 414, 53–64. ISSN 0301-0104. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010412000298>. Attosecond spectroscopy.  
Cité pages 130, 132, et 175
- Dantus, M., Janssen, M. H. M. et Zewail, A. H. (1991). Femtosecond probing of molecular dynamics by mass-spectrometry in a molecular beam, *Chemical Physics Letters*, 181(4), 281 – 287. ISSN 0009-2614. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261491800715>.  
Cité page 90
- de Nalda, R., Izquierdo, J. G., Durá, J. et Bañares, L. (2007). Femtosecond multichannel photodissociation dynamics of CH<sub>3</sub>I from the A band by velocity map imaging, *The Journal of Chemical Physics*, 126(2), 021101. <https://doi.org/10.1063/1.2426332>.  
Cité page 90
- de Nalda, R., Durá, J., García-Vela, A., Izquierdo, J. G., González-Vázquez, J. et Bañares, L. (2008). A detailed experimental and theoretical study of the femtosecond A-band photodissociation of CH<sub>3</sub>I, *The Journal of Chemical Physics*, 128(24), 244309. <https://doi.org/10.1063/1.2943198>.  
Cité pages 90 et 117
- Dinu, L. C., Muller, H. G., Kazamias, S., Mullot, G., Augé, F., Balcou, P., Paul, P. M., Kovačev, M., Breger, P. et Agostini, P. (2003). Measurement of the Subcycle Timing of Attosecond XUV Bursts in High-Harmonic Generation, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 063901. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.063901>.  
Cité page 125
- Drescher, L., Galbraith, M. C. E., Reitsma, G., Dura, J., Zhavoronkov, N., Patchkovskii, S., Vrakking, M. J. J. et Mikosch, J. (2016). Communication : XUV transient absorption spectroscopy of iodomethane and iodobenzene photodissociation, *The Journal of Chemical Physics*, 145(1), 011101. <https://doi.org/10.1063/1.4955212>.  
Cité pages 118 et 189
- Drescher, L., Witting, T., Kornilov, O. et Vrakking, M. J. J. (2021). Phase-Dependence of Near-Resonant Two-Photon Excitation, *ArXiv*. <https://arxiv.org/abs/2105.01598>.  
Cité pages 185 et 190
- Dörner, R., Mergel, V., Jagutzki, O., Spielberger, L., Ullrich, J., Moshhammer, R. et Schmidt-Böcking, H. (2000). Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy : a 'momentum microscope' to view atomic collision dynamics, *Physics Reports*, 330(2), 95 – 192. ISSN 0370-1573. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037015739900109X>.  
Cité pages 14 et 63
- Dunning, F. B. et Stebbings, R. F. (1974). Absolute Cross Sections for the Photoionization of He(*n*<sup>1,3</sup>P) Atoms, *Phys. Rev. Lett.*, 32, 1286–1289. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.32.1286>.  
Cité page 172
- Durá, J., de Nalda, R., Amaral, G. A. et Bañares, L. (2009). Imaging transient species in the femtosecond A-band photodissociation of CH<sub>3</sub>I, *The Journal of Chemical Physics*, 131(13), 134311. <https://doi.org/10.1063/1.3236808>.  
Cité pages 91 et 117
- Duris, J., Li, S., Driver, T., Champenois, E. G., MacArthur, J. P., Lutman, A. A., Zhang, Z., Rosenberger, P., Aldrich, J. W., Coffee, R., Coslovich, G., Decker, E.-J., Glownia, J. M., Hartmann, G., Helml, W., Kamalov, A., Knurr, J., Krzywinski, J., Lin, M.-F., Marangos, J. P., Nantel, M., Natan, A., O'Neal, J. T., Shivaram, N., Walter, P., Wang, A. L., Welch, J. J., Wolf, T. J. A., Xu, J. Z., Kling, M. E., Bucksbaum, P. H., Zholents, A., Huang, Z., Cryan, J. P. et Marinelli, A. (2020). Tunable isolated attosecond X-ray pulses with gigawatt peak power from a free-electron laser, *Nature Photonics*, 14, 30–36. [10.1038/s41566-019-0549-5](https://doi.org/10.1038/s41566-019-0549-5).  
Cité page 191
- Dzvonik, M., Yang, S. et Bersohn, R. (1974). Photodissociation of molecular beams of aryl halides, *The Journal of Chemical Physics*, 61(11), 4408–4421. <https://doi.org/10.1063/1.1681758>.  
Cité page 90

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Einstein, A. (1905). Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Annalen der physik*, 322(6), 132–148. *Cité page 11*
- Eisenbud, L. The formal properties of nuclear collisions. Thèses, Princeton University, (1948). *Cité pages 12 et 131*
- Eppink, A. T. J. B. et Parker, D. H. (1998). Methyl iodide A-band decomposition study by photofragment velocity imaging, *The Journal of Chemical Physics*, 109(12), 4758–4767. <https://doi.org/10.1063/1.477087>. *Cité pages 68 et 94*
- Eppink, A. T. J. B. et Parker, D. H. (1997). Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen, *Review of Scientific Instruments*, 68(9), 3477–3484. <https://doi.org/10.1063/1.1148310>. *Cité pages 14 et 64*
- Erk, B., Boll, R., Trippel, S., Anielski, D., Foucar, L., Rudek, B., Epp, S. W., Coffee, R., Carron, S., Schorb, S., Ferguson, K. R., Swiggers, M., Bozek, J. D., Simon, M., Marchenko, T., Küpper, J., Schlichting, I., Ullrich, J., Bostedt, C., Rolles, D. et Rudenko, A. (2014). Imaging charge transfer in iodomethane upon x-ray photoabsorption, *Science*, 345(6194), 288–291. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/345/6194/288>. *Cité pages 92 et 189*
- Fanciulli, M., Volfová, H., Muff, S., Braun, J., Ebert, H., Minár, J., Heinzmann, U. et Dil, J. H. (2017). Spin Polarization and Attosecond Time Delay in Photoemission from Spin Degenerate States of Solids, *Phys. Rev. Lett.*, 118, 067402. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.118.067402>. *Cité page 16*
- Fano, U. (1961). Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts, *Phys. Rev.*, 124, 1866–1878. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.124.1866>. *Cité page 12*
- Fano, U. (1985). Propensity rules : An analytical approach, *Phys. Rev. A*, 32, 617–618. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.32.617>. *Cité page 153*
- Farkas, G. et Tóth, C. (1992). Proposal for attosecond light pulse generation using laser induced multiple-harmonic conversion processes in rare gases, *Physics Letters A*, 168(5), 447 – 450. ISSN 0375-9601. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037596019290534S>. *Cité page 15*
- Ferguson, J. et Iredale, T. (1953). 589. Low-temperature absorption and phosphorescence spectra of some iodo-compounds, *J. Chem. Soc.*, pages 2959–2966. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9530002959>. *Cité page 89*
- Ferrari, F., Calegari, F., Lucchini, M., Vozzi, C., Stagira, S., Sansone, G. et Nisoli, M. (2010). High-energy isolated attosecond pulses generated by above-saturation few-cycle fields, *Nature Photonics*, 4(12), 875–879. ISSN 1749-4893. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.250>. *Cité page 39*
- Ferray, M., L'Huillier, A., Li, X. F., Lompre, L. A., Mainfray, G. et Manus, C. (1988). Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21(3), L31–L35. <https://doi.org/10.1088%2F0953-4075%2F21%2F3%2F001>. *Cité pages 14 et 19*
- Fork, R. L., Cruz, C. H. B., Becker, P. C. et Shank, C. V. (1987). Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation, *Opt. Lett.*, 12(7), 483–485. <http://www.osapublishing.org/ol/abstract.cfm?URI=ol-12-7-483>. *Cité page 13*
- Fox, R. E., Hickam, W. M., Kjeldaas, T. et Grove, D. J. (1951). Ionization Potentials and Probabilities Using a Mass Spectrometer, *Phys. Rev.*, 84, 859–860. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.84.859>. *Cité page 54*
- Franck, J. et Dymond, E. G. (1926). Elementary processes of photochemical reactions, *Trans. Faraday Soc.*, 21, 536–542. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9262100536>. *Cité page 89*
- Freeman, R. R., Bucksbaum, P. H., Milchberg, H., Darack, S., Schumacher, D. et Geusic, M. E. (1987). Above-threshold ionization with subpicosecond laser pulses, *Phys. Rev. Lett.*, 59, 1092–1095. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.59.1092>. *Cité pages 114 et 116*
- Friedrich, H. *Theoretical Atomic Physics*. Springer-Verlag, 1991. <https://archive.org/details/theoretical-atomic-physics-harald-friedrich/page/25/mode/2up>. *Cité pages 127 et 129*
- Fuchs, J., Douguet, N., Donsa, S., Martín, F., Burgdörfer, J., Argenti, L., Cattaneo, L. et Keller, U. (2020). Time delays from one-photon transitions in the continuum, *Optica*, 7(2), 154–161. <http://www.osapublishing.org/optica/abstract.cfm?URI=optica-7-2-154>. *Cité pages 145, 155, 156, et 170*

- Galli, M., Wanie, V., Pereira-Lopes, D., Månsson, E. P., Trabattoni, A., Colaizzi, L., Saraswathula, K., Cartella, A., Frassetto, F., Poletto, L., Légaré, F., Stagira, S., Nisoli, M., Martínez-Vázquez, R., Osellame, R. et Calegari, F. (2019). Generation of deep ultraviolet sub-2-fs pulses, *Opt. Lett.*, 44(6), 1308–1311. <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-44-6-1308>.  
Cité pages 118 et 189
- Gallician, G. Effets d'anisotropie dans la photo-ionisation induite par laser ultracourt de molécules et de nanomatériaux isolés en phase gazeuse. Theses, Université Paris-Saclay, (2020). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03043933>.  
Cité pages 53 et 145
- Gallmann, L., Sutter, D. H., Matuschek, N., Steinmeyer, G., Keller, U., Iaconis, C. et Walmsley, I. A. (1999). Characterization of sub-6-fs optical pulses with spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction, *Opt. Lett.*, 24(18), 1314–1316. <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-24-18-1314>.  
Cité page 119
- Garcia, G. A., Nahon, L., Harding, C. J., Mikajlo, E. A. et Powis, I. (2005). A refocusing modified velocity map imaging electron/ion spectrometer adapted to synchrotron radiation studies, *Review of Scientific Instruments*, 76(5), 053302. <https://doi.org/10.1063/1.1900646>.  
Cité pages 70, 82, 85, et 86
- Garcia, G. A., Cunha de Miranda, B. K., Tia, M., Daly, S. et Nahon, L. (2013). DELICIOUS III : A multipurpose double imaging particle coincidence spectrometer for gas phase vacuum ultraviolet photodynamics studies, *Review of Scientific Instruments*, 84(5), 053112. <https://doi.org/10.1063/1.4807751>.  
Cité pages 82, 85, et 86
- Garcia, G. A., Nahon, L. et Powis, I. (2004). Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion, *Review of Scientific Instruments*, 75(11), 4989–4996. <https://doi.org/10.1063/1.1807578>.  
Cité page 67
- Gedanken, A. et Rowe, M. D. (1975). Magnetic circular dichroism spectra of the methyl halides. Resolution of the  $n \rightarrow \sigma^*$  continuum, *Chemical Physics Letters*, 34(1), 39–43. ISSN 0009-2614. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261475801965>.  
Cité pages 90 et 93
- Gedanken, A., Robin, M. B. et Yafet, Y. (1982). The methyl iodide multiphoton ionization spectrum with intermediate resonance in the A-band region, *The Journal of Chemical Physics*, 76(10), 4798–4808. <https://doi.org/10.1063/1.442798>.  
Cité page 90
- Gitzinger, G., Corrales, M. E., Lorient, V., Amaral, G. A., de Nalda, R. et Bañares, L. (2010). A femtosecond velocity map imaging study on B-band predissociation in CH<sub>3</sub>I. I. The band origin, *The Journal of Chemical Physics*, 132(23), 234313. <https://doi.org/10.1063/1.3455207>.  
Cité page 90
- Glover, T. E., Schoenlein, R. W., Chin, A. H. et Shank, C. V. (1996). Observation of Laser Assisted Photoelectric Effect and Femtosecond High Order Harmonic Radiation, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 2468–2471. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.2468>.  
Cité page 15
- Golinelli, A., Chen, X., Gontier, E., Bussière, B., Tcherbakoff, O., Natile, M., d'Oliveira, P., Paul, P.-M. et Hergott, J.-F. (2017). Original Ti :Sa 10 kHz front-end design delivering 17 fs, 170 mrad CEP stabilized pulses up to 5 W, *Opt. Lett.*, 42(12), 2326–2329. <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-42-12-2326>.  
Cité page 32
- Golinelli, A., Chen, X., Bussière, B., Gontier, E., Paul, P.-M., Tcherbakoff, O., D'Oliveira, P. et Hergott, J.-F. (2019). CEP-stabilized, sub-18 fs, 10 kHz and TW-class 1 kHz dual output Ti :Sa laser with wavelength tunability option, *Opt. Express*, 27(10), 13624–13636. <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-27-10-13624>.  
Cité pages 32 et 33
- Goulielmakis, E., Schultze, M., Hofstetter, M., Yakovlev, V. S., Gagnon, J., Uiberacker, M., Aquila, A. L., Gullikson, E. M., Attwood, D. T., Kienberger, R., Krausz, F. et Kleineberg, U. (2008). Single-Cycle Nonlinear Optics, *Science*, 320(5883), 1614–1617. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1157846>.  
Cité page 39
- Gruson, V., Barreau, L., Jiménez-Galan, Á., Risoud, F., Caillat, J., Maquet, A., Carré, B., Lepetit, E., Hergott, J.-F., Ruchon, T., Argenti, L., Taïeb, R., Martín, F. et Salières, P. (2016). Attosecond dynamics through a Fano resonance : Monitoring the birth of a photoelectron, *Science*, 354(6313), 734–738. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/354/6313/734>.  
Cité pages 15, 33, 120, 133, 142, 185, et 190
- Gruson, V. Polarimétrie harmonique et spectroscopie de photoionisation attoseconde. Theses, Université Paris Saclay (COMUE), (2015). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01325226>.  
Cité page 27

- Guénot, D., Klünder, K., Arnold, C. L., Kroon, D., Dahlström, J. M., Miranda, M., Fordell, T., Gisselbrecht, M., Johnsson, P., Mauritsson, J., Lindroth, E., Maquet, A., Taïeb, R., L'Huillier, A. et Kheifets, A. S. (2012). Photoemission-time-delay measurements and calculations close to the 3s-ionization-cross-section minimum in Ar, *Phys. Rev. A*, 85, 053424. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.85.053424>. *Cité page 15*
- Haessler, S., Fabre, B., Higuët, J., Caillat, J., Ruchon, T., Breger, P., Carré, B., Constant, E., Maquet, A., Mével, E., Salières, P., Taïeb, R. et Mairesse, Y. (2009). Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen, *Phys. Rev. A*, 80, 011404. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.80.011404>. *Cité pages 15, 120, et 141*
- Haessler, S., Balčiunas, T., Fan, G., Andriukaitis, G., Pugžlys, A., Baltuška, A., Witting, T., Squibb, R., Zair, A., Tisch, J. W. G., Marangos, J. P. et Chipperfield, L. E. (2014). Optimization of Quantum Trajectories Driven by Strong-Field Waveforms, *Phys. Rev. X*, 4, 021028. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.4.021028>. *Cité page 39*
- Harris, S. E., Macklin, J. J. et Hänsch, T. W. (1993). Atomic scale temporal structure inherent to high-order harmonic generation, *Optics Communications*, 100(5), 487–490. ISSN 0030-4018. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401893902509>. *Cité page 15*
- Harrison, G. R., Vaughan, J. C., Hidle, B. et Laurent, G. M. (2018). DAVIS : A direct algorithm for velocity-map imaging system, *The Journal of Chemical Physics*, 148(19), 194101. <https://doi.org/10.1063/1.5025057>. *Cité pages 67 et 136*
- Hentschel, M., Kienberger, R., Spielmann, C., Reider, G. A., Milosevic, N., Brabec, T., Corkum, P., Heinzmann, U., Drescher, M. et Krausz, F. (2001). Attosecond metrology, *Nature*, 414(6863), 509–513. <https://doi.org/10.1038/35107000>. *Cité pages 15, 19, 39, et 120*
- Hergott, J.-F., Marroux, H. J. B., Lopez-Martens, R., Réau, F., Lepetit, F., Tcherbakoff, O., Auguste, T., Maeder, L., Chen, X., Bussière, B., Paul, P.-M., D'Oliveira, P. et Salières, P. (2021). Near-single-cycle pulses generated through post-compression on FAB1 laser at ATTOLAB-Orme facility, *EPJ Web Conf.*, 255, 11006. <https://doi.org/10.1051/epjconf/202125511006>. *Cité page 118*
- Hertz, H. (1887). Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung, *Annalen der Physik*, 267(8), 983–1000. *Cité page 11*
- Heuser, S., Jiménez Galán, A., Cirelli, C., Marante, C., Sabbar, M., Boge, R., Lucchini, M., Gallmann, L., Ivanov, I., Kheifets, A. S., Dahlström, J. M., Lindroth, E., Argenti, L., Martín, F. et Keller, U. (2016). Angular dependence of photoemission time delay in helium, *Phys. Rev. A*, 94, 063409. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.94.063409>. *Cité pages 16, 135, 138, 143, 144, 147, 148, 150, 151, 153, 155, et 183*
- Heyl, C. M., Arnold, C. L., Couairon, A. et L'Huillier, A. (2016). Introduction to macroscopic power scaling principles for high-order harmonic generation, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 50(1), 013001. <https://doi.org/10.1088/2F1361-6455%2F50%2F1%2F013001>. *Cité page 30*
- Hockett, P. (2017). Angle-resolved RABBITT : theory and numerics, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 50(15), 154002. <https://doi.org/10.1088/2F1361-6455%2Faa7887>. *Cité pages 142 et 190*
- Holland, D. M. P., Powis, I., Öhrwall, G., Karlsson, L. et von Niessen, W. (2006). A study of the photoionisation dynamics of chloromethane and iodomethane, *Chemical Physics*, 326(2), 535–550. ISSN 0301-0104. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010406001595>. *Cité page 105*
- Holzmeier, E., Joseph, J., Houver, J.-C., Lebech, M., Doweck, D. et Lucchese, R. R. (2021). Influence of Shape Resonances on the Angular Dependence of Molecular Photoionization Delays, *ArXiv*. *Cité page 190*
- Hu, C., Pei, S., Chen, Y.-L. et Liu, K. (2007). Photoelectron Imaging of Atomic Iodine Following A-Band Photolysis of CH<sub>3</sub>I, *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(29), 6813–6821. <https://doi.org/10.1021/jp070298g>. PMID : 17447741. *Cité page 90*
- Huang, S.-W., Cirmi, G., Moses, J., Hong, K.-H., Bhardwaj, S., Birge, J. R., Chen, L.-J., Li, E., Eggleton, B. J., Cerullo, G. et Kärtner, F. X. (2011). High-energy pulse synthesis with sub-cycle waveform control for strong-field physics, *Nature Photonics*, 5(8), 475–479. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.140>. *Cité page 50*

- Huang, S.-W., Cirmi, G., Moses, J., Hong, K.-H., Bhardwaj, S., Birge, J. R., Chen, L.-J., Kabakova, I. V., Li, E., Eggleton, B. J., Cerullo, G. et Kärtner, F. X. (2012). Optical waveform synthesizer and its application to high-harmonic generation, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45(7), 074009. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/45/7/074009>.  
Cité page 50
- Huebner, R. H., Frey, W. et Compton, R. (1973). Threshold electron excitation of azulene, *Chemical Physics Letters*, 23(4), 587–591. ISSN 0009-2614. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261473890359>.  
Cité page 54
- Huppert, M., Jordan, I., Baykusheva, D., von Conta, A. et Wörner, H. J. (2016). Attosecond Delays in Molecular Photoionization, *Phys. Rev. Lett.*, 117, 093001. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.093001>.  
Cité page 120
- Imre, D., Kinsey, J. L., Sinha, A. et Krenos, J. (1984). Chemical dynamics studied by emission spectroscopy of dissociating molecules, *The Journal of Physical Chemistry*, 88(18), 3956–3964. <https://doi.org/10.1021/j150662a017>.  
Cité page 91
- Iredale, T., Mills, A. G. et Donnan, F. G. (1931). Absorption spectra of the alkyl halides : energies of the C-I and C-Br bonds, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 133(822), 430–439. <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1931.0160>.  
Cité page 89
- Ishikawa, K. L. et Ueda, K. (2012). Competition of Resonant and Nonresonant Paths in Resonance-Enhanced Two-Photon Single Ionization of He by an Ultrashort Extreme-Ultraviolet Pulse, *Phys. Rev. Lett.*, 108, 033003. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.033003>.  
Cité page 165
- Isinger, M., Squibb, R. J., Busto, D., Zhong, S., Harth, A., Kroon, D., Nandi, S., Arnold, C. L., Miranda, M., Dahlström, J. M., Lindroth, E., Feifel, R., Gisselbrecht, M. et L'Huillier, A. (2017). Photoionization in the time and frequency domain, *Science*, 358(6365), 893–896. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/358/6365/893>.  
Cité pages 39 et 132
- Isinger, M., Busto, D., Mikaelsson, S., Zhong, S., Guo, C., Salières, P., Arnold, C. L., L'Huillier, A. et Gisselbrecht, M. (2019). Accuracy and precision of the RABBIT technique, *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 377(2145), 20170475. <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.2017.0475>.  
Cité pages 125 et 148
- Itatani, J., Quéré, F., Yudin, G. L., Ivanov, M. Y., Krausz, F. et Corkum, P. B. (2002). Attosecond Streak Camera, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 173903. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.173903>.  
Cité page 120
- Janssen, M. H. M., Dantus, M., Guo, H. et Zewail, A. H. (1993). Femtosecond reaction dynamics of Rydberg states. Methyl iodide, *Chemical Physics Letters*, 214(3), 281–289. ISSN 0009-2614. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261493856352>.  
Cité page 90
- Jiménez-Galán, A., Martín, F. et Argenti, L. (2016). Two-photon finite-pulse model for resonant transitions in attosecond experiments, *Phys. Rev. A*, 93, 023429. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.93.023429>.  
Cité pages 125 et 165
- Johansson, A., Raarup, M. K., Li, Z. S., Lokhnygin, V., Descamps, D., Lyngå, C., Mevel, E., Larsson, J., Wahlström, C.-G., Aloise, S., Gisselbrecht, M., Meyer, M. et L'Huillier, A. (2003). Two-color pump-probe experiments in helium using high-order harmonics, *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 22, 3–11. ISSN 1434-6079. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2002-00213-1>.  
Cité page 142
- Jordan, I., Huppert, M., Pabst, S., Kheifets, A. S., Baykusheva, D. et Wörner, H. J. (2017). Spin-orbit delays in photoemission, *Phys. Rev. A*, 95, 013404. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.95.013404>.  
Cité pages 16 et 120
- Joseph, J., Holzmeier, F., Breteau, D., Spezzani, C., Ruchon, T., Hergott, J.-F., Tcherbakoff, O., D'Oliveira, P., Houver, J. C. et Doweck, D. (2020). Angle-resolved studies of XUV-IR two-photon ionization in the RABBITT scheme, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 53(18), 184007. <https://doi.org/10.1088/2F1361-6455%2F53n18p18>.  
Cité pages 135, 136, 145, et 184
- Kane, D. J. et Trebino, R. (1993). Single-shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating, *Opt. Lett.*, 18(10), 823–825. <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-18-10-823>.  
Cité page 119

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Karlsson, L., Jadrny, R., Mattsson, L., Chau, F. T. et Siegbahn, K. (1977). *Vibrational and Vibronic Structure in the Valence Electron Spectra of CH<sub>3</sub>X Molecules (X=F, Cl, Br, I, OH)*, 16(5-6), 225–234. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/16/5-6/010>.  
*Cité pages 116 et 117*
- Kasper, J. V. V. et Pimentel, G. C. (1964). Atomic Iodine Photodissociation Laser, *Applied Physics Letters*, 5(11), 231–233. <https://doi.org/10.1063/1.1723603>.  
*Cité page 90*
- Keldysh, L. V. (1965). Ionization in the field of a strong electromagnetic wave, *Sov. Phys. JETP*, 20(5), 1307–1314.  
*Cité page 22*
- Kheifets, A. S., Toffoli, D. et Decleva, P. (2020). Angular dependent time delay near correlation induced Cooper minima, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*. <http://iopscience.iop.org/10.1088/1361-6455/ab78aa>.  
*Cité page 145*
- Kienberger, R., Goulielmakis, E., Uiberacker, M., Baltuska, A., Yakovlev, V., Bammer, F., Scrinzi, A., Westerwalbesloh, T., Kleineberg, U., Heinzmann, U., Drescher, M. et Krausz, F. (2004). Atomic transient recorder, *Nature*, 427(6977), 817–821. <https://doi.org/10.1038/nature02277>.  
*Cité page 120*
- Kling, N. G., Paul, D., Gura, A., Laurent, G., De, S., Li, H., Wang, Z., Ahn, B., Kim, C. H., Kim, T. K., Litvinyuk, I. V., Cocke, C. L., Ben-Itzhak, I., Kim, D. et Kling, M. F. (2014). Thick-lens velocity-map imaging spectrometer with high resolution for high-energy charged particles, *Journal of Instrumentation*, 9(05), P05005. <http://stacks.iop.org/1748-0221/9/i=05/a=P05005>.  
*Cité pages 68, 70, 82, 83, 85, et 86*
- Klünder, K., Dahlström, J. M., Gisselbrecht, M., Fordell, T., Swoboda, M., Guénot, D., Johnsson, P., Caillat, J., Mauritsson, J., Maquet, A., Taïeb, R. et L’Huillier, A. (2011). Probing Single-Photon Ionization on the Attosecond Time Scale, *Phys. Rev. Lett.*, 106, 143002. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.143002>.  
*Cité pages 15 et 132*
- Kotur, M., Guénot, D., Jiménez-Galán, Á., Kroon, D., Larsen, E., Louisy, M., Bengtsson, S., Miranda, M., Mauritsson, J., Arnold, C., Canton, S., Gisselbrecht, M., Carette, T., Dahlström, J., Lindroth, E., Maquet, A., Argenti, L., Martín, F. et L’Huillier, A. (2016). Spectral phase measurement of a Fano resonance using tunable attosecond pulses, *Nat. Commun.*, 7, 10566. ISSN 2041-1733. <https://doi.org/10.1038/ncomms10566>.  
*Cité pages 133, 168, et 185*
- Kovács, K., Toşa, V., Major, B., Balogh, E. et Varjú, K. (2015). High-Efficiency Single Attosecond Pulse Generation With a Long-Wavelength Pulse Assisted by a Weak Near-Infrared Pulse, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 21(5), 1–7.  
*Cité page 40*
- Kramida. *Atomic Energy Levels and Spectra Bibliographic Database*, 2010. [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html).  
*Cité page 164*
- Krause, J. L., Schafer, K. J. et Kulander, K. C. (1992). High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 3535–3538. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.68.3535>.  
*Cité page 25*
- Kruit, P. et Read, F. H. (1983). Magnetic field paralleliser for 2 $\pi$  electron-spectrometer and electron-image magnifier, *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, 16(4), 313–324. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/4/016>.  
*Cité pages 14, 54, 60, et 79*
- Kulander, K. C., Schafer, K. J. et Krause, J. L. *Atoms in Strong Fields*. Adv. Atom. Molec. Opt. Phys. Suppl. 1. edited by M. Gavrila, Acad. Press, San Diego, 1992. ISBN 9 ISBN 0-12-003901-X.  
*Cité page 164*
- Lafosse, A., Lebeck, M., Brenot, J. C., Guyon, P. M., Jagutzki, O., Spielberger, L., Vervloet, M., Houver, J. C. et Doweck, D. (2000). Vector Correlations in Dissociative Photoionization of Diatomic Molecules in the VUV Range : Strong Anisotropies in Electron Emission from Spatially Oriented NO Molecules, *Phys. Rev. Lett.*, 84, 5987–5990. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.5987>.  
*Cité page 63*
- Lafosse, A., Brenot, J. C., Guyon, P. M., Houver, J. C., Golovin, A. V., Lebeck, M., Doweck, D., Lin, P. et Lucchese, R. R. (2002). Vector correlations in dissociative photoionization of O<sub>2</sub> in the 20–28 eV range. II. Polar and azimuthal dependence of the molecular frame photoelectron angular distribution, *The Journal of Chemical Physics*, 117(18), 8368–8384. <https://doi.org/10.1063/1.1512650>.  
*Cité page 63*
- Lambropoulos, P. Topics on Multiphoton Processes in Atoms. volume 12 of *Advances in Atomic and Molecular Physics*, pages 87–164. Academic Press, (1976). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065219908600433>.  
*Cité pages 67 et 136*

- Lebech, M., Houver, J. C. et Doweck, D. (2002). Ion–electron velocity vector correlations in dissociative photoionization of simple molecules using electrostatic lenses, *Review of Scientific Instruments*, 73(4), 1866–1874. <https://doi.org/10.1063/1.1458063>.  
Cité page 14
- Lebech, M., Houver, J. C., Lafosse, A., Doweck, D., Alcaraz, C., Nahon, L. et Lucchese, R. R. (2003). Complete description of linear molecule photoionization achieved by vector correlations using the light of a single circular polarization, *The Journal of Chemical Physics*, 118(21), 9653–9663. <https://doi.org/10.1063/1.1570402>.  
Cité pages 63 et 142
- Lejman, M. et al., . (2022). *Direct observation of dissociation dynamics of methyl iodide by two-color time resolved photoelectron spectroscopy (in preparation)*.  
Cité page 118
- Lewenstein, M., Balcou, P., Ivanov, M. Y., L’Huillier, A. et Corkum, P. B. (1994). Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields, *Phys. Rev. A*, 49, 2117–2132. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.49.2117>.  
Cité pages 20, 27, et 30
- Lewenstein, M., Kulander, K. C., Schafer, K. J. et Bucksbaum, P. H. (1995). Rings in above-threshold ionization : A quasiclassical analysis, *Phys. Rev. A*, 51, 1495–1507. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.51.1495>.  
Cité page 20
- Li, J., Lu, J., Chew, A., Han, S., Li, J., Wu, Y., Wang, H., Ghimire, S. et Chang, Z. (2020). Attosecond science based on high harmonic generation from gases and solids, *Nature Communications*, 11. ISSN 2041-1723. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16480-6>.  
Cité page 39
- Lietard, A., Piani, G., Briant, M., Gaveau, M.-A., Faisan, S., Mazet, V., Soep, B., Mestdagh, J.-M. et Poisson, L. (2018). Self-trapping relaxation decay investigated by time-resolved photoelectron spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 11206–11214. <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP06789E>.  
Cité page 190
- López-Martens, R., Varjú, K., Johnsson, P., Mauritsson, J., Mairesse, Y., Salières, P., Gaarde, M. B., Schafer, K. J., Persson, A., Svanberg, S., Wahlström, C.-G. et L’Huillier, A. (2005). Amplitude and Phase Control of Attosecond Light Pulses, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 033001. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.033001>.  
Cité pages 124 et 126
- Loriot, V., Marciniak, A., Nandi, S., Karras, G., Hervé, M., Constant, E., Plésiat, E., Palacios, A., Martín, F. et Lépine, F. (2020). High harmonic generation- $2\omega$  attosecond stereo-photoionization interferometry in N<sub>2</sub>, *Journal of Physics : Photonics*, 2(2), 024003. <https://doi.org/10.1088/2515-7647/ab7b10>.  
Cité page 145
- Loriot, V., Marciniak, A., Karras, G., Schindler, B., Renois-Predelus, G., Compagnon, I., Concina, B., Brédy, R., Celep, G., Bordas, C., Constant, E. et Lépine, F. (2017). Angularly resolved RABBITT using a second harmonic pulse, *Journal of Optics*, 19(11), 114003. <https://doi.org/10.1088/2040-8986/19/11/114003>.  
Cité pages 144 et 145
- Luttmann, M., Bresteau, D., Hergott, J.-F. m. c., Tcherbakoff, O. et Ruchon, T. (2021). In Situ Sub-50-Attosecond Active Stabilization of the Delay Between Infrared and Extreme-Ultraviolet Light Pulses, *Phys. Rev. Applied*, 15, 034036. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.15.034036>.  
Cité pages 37, 185, et 190
- Madey, J. M. J. (1971). Stimulated Emission of Bremsstrahlung in a Periodic Magnetic Field, *Journal of Applied Physics*, 42(5), 1906–1913. <https://doi.org/10.1063/1.1660466>.  
Cité page 14
- Maiman, T. H. (1960). Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Phys. Rev.*, 187, 493–494. <https://doi.org/10.1038/187493a0>.  
Cité page 13
- Mairesse, Y. et Quéré, F. (2005). Frequency-resolved optical gating for complete reconstruction of attosecond bursts, *Phys. Rev. A*, 71, 011401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.71.011401>.  
Cité pages 47 et 120
- Mairesse, Y., de Bohan, A., Frasninski, L. J., Merdji, H., Dinu, L. C., Monchicourt, P., Breger, P., Kovačev, M., Taïeb, R., Carré, B., Muller, H. G., Agostini, P. et Salières, P. (2003). Attosecond Synchronization of High-Harmonic Soft X-rays, *Science*, 302(5650), 1540–1543. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/302/5650/1540>.  
Cité pages 30, 124, et 125
- Mairesse, Y. Génération et caractérisation d’impulsions attosecondes. PhD thesis, Université Paris XI, (2005). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011620>.  
Cité page 30

- Major, B., Balogh, E., Kovács, K., Han, S., Schütte, B., Weber, P., Vrakking, M. J. J., Tosa, V., Rouzée, A. et Varjú, K. (2018). Spectral shifts and asymmetries in mid-infrared assisted high-order harmonic generation, *J. Opt. Soc. Am. B*, 35(4), A32–A38. <http://www.osapublishing.org/josab/abstract.cfm?URI=josab-35-4-A32>. Cité pages 46 et 48
- Marchetti, B., Karsili, T. N. V., Kelly, O., Kapetanopoulos, P. et Ashfold, M. N. R. (2015). Near ultraviolet photochemistry of 2-bromo- and 2-iodothiophene : Revealing photoinduced ring opening in the gas phase?, *The Journal of Chemical Physics*, 142(22), 224303. <https://doi.org/10.1063/1.4921315>. Cité page 70
- Maroju, P. K., Grazioli, C., Di Fraia, M., Moioli, M., Ertel, D., Ahmadi, H., Plekan, O., Finetti, P., Allaria, E., Giannessi, L., De Ninno, G., Spezzani, C., Penco, G., Spampinati, S., Demidovich, A., Danailov, M. B., Borghes, R., Kourousias, G., Sanches Dos Reis, C. E., Billé, F., Lutman, A. A., Squibb, R. J., Feifel, R., Carpeggiani, P., Reduzzi, M., Mazza, T., Meyer, M., Bengtsson, S., Ibrakovic, N., Simpson, E. R., Mauritsson, J., Csizmadia, T., Dumergue, M., Kühn, S., Nandiga Gopalakrishna, H., You, D., Ueda, K., Labeye, M., Bækhoj, J. E., Schafer, K. J., Gryzlova, E. V., Grum-Grzhimailo, A. N., Prince, K. C., Callegari, C. et Sansone, G. (2020). Attosecond pulse shaping using a seeded free-electron laser, *Nature*, 578 (386-391). <https://www.nature.com/articles/s41586-020-2005-6>. Cité page 191
- Mauritsson, J., Remetter, T., Swoboda, M., Klünder, K., L'Huillier, A., Schafer, K. J., Ghafur, O., Kelkensberg, F., Siu, W., Johnsson, P., Vrakking, M. J. J., Znakovskaya, I., Uphues, T., Zherebtsov, S., Kling, M. F., Lépine, F., Benedetti, E., Ferrari, F., Sansone, G. et Nisoli, M. (2010). Attosecond Electron Spectroscopy Using a Novel Interferometric Pump-Probe Technique, *Phys. Rev. Lett.*, 105, 053001. Cité page 142
- McClung, F. J. et Hellwarth, R. W. (1962). Giant Optical Pulsations from Ruby, *Appl. Opt.*, 1(S1), 103–105. <http://www.osapublishing.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-1-101-103>. Cité page 13
- McPherson, A., Gibson, G., Jara, H., Johann, U., Luk, T. S., McIntyre, I. A., Boyer, K. et Rhodes, C. K. (1987). Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases, *J. Opt. Soc. Am. B*, 4(4), 595–601. <http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-4-4-595>. Cité pages 14 et 19
- Meister, S., Bondy, A., Schnorr, K., Augustin, S., Lindenblatt, H., Trost, F., Xie, X., Braune, M., Treusch, R., Manschwetus, B., Schirmel, N., Redlin, H., Douguet, N., Pfeifer, T., Bartschat, K. et Moshhammer, R. (2020). Photoelectron spectroscopy of laser-dressed atomic helium, *Phys. Rev. A*, 102, 062809. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.102.062809>. Cité page 191
- Muller, H. G. (2002). Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions, *Applied Physics B*, 74(1), s17–s21. ISSN 1432-0649. <https://doi.org/10.1007/s00340-002-0894-8>. Cité page 120
- Mulliken, R. S. (1940). Intensities in Molecular Electronic Spectra X. Calculations on Mixed-Halogen, Hydrogen Halide, Alkyl Halide, and Hydroxyl Spectra, *The Journal of Chemical Physics*, 8(5), 382–395. <https://doi.org/10.1063/1.1750671>. Cité pages 89 et 93
- Nagy, T., Simon, P. et Veisz, L. (2021). High-energy few-cycle pulses : post-compression techniques, *Advances in Physics : X*, 6(1), 1845795. <https://doi.org/10.1080/23746149.2020.1845795>. Cité page 118
- Nisoli, M., De Silvestri, S. et Svelto, O. (1996). Generation of high energy 10 fs pulses by a new pulse compression technique, *Applied Physics Letters*, 68(20), 2793–2795. <https://doi.org/10.1063/1.116609>. Cité page 118
- NIST, CH3. <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C2229074&Mask=20>. Consulté le 20/10/2021. Cité page 93
- NIST, CH3I. <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C74884&Mask=20>. Consulté le 20/10/2021. Cité page 93
- Ossiander, M., Riemensberger, J., Neppel, S., Mittermair, M., Schäffer, M., Duensing, A., Wagner, M. S., Heider, R., Wurzer, M., Gerl, M., Schnitzenbaumer, M., Barth, J. V., Libisch, F., Lemell, C., Burgdörfer, J., Feulner, P. et Kienberger, R. (2018). Absolute timing of the photoelectric effect, *Nature*, 561(7723), 374–377. ISSN 1476-4687. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0503-6>. Cité page 120
- Palatchi, C., Dahlström, J. M., Kheifets, A. S., Ivanov, I. A., Canaday, D. M., Agostini, P. et DiMauro, L. F. (2014). Atomic delay in helium, neon, argon and krypton, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(24), 245003. <https://doi.org/10.1088%2F0953-4075%2F47%2F24%2F245003>. Cité page 120
- Parker, D. H., Pandolfi, R., Stannard, P. R. et El-Sayed, M. A. (1980). Two-photon MPI spectroscopy of alkyl iodides, *Chemical Physics*, 45(1), 27 – 37. ISSN 0301-0104. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010480851652>. Cité page 90

- Paul, P. M., Toma, E. S., Breger, P., Mullot, G., Augé, F., Balcou, P., Muller, H. G. et Agostini, P. (2001). Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation, *Science*, 292(5522), 1689–1692. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/292/5522/1689>. Cité pages 15, 19, 33, 120, 122, et 166
- Paulus, G. G., Becker, W., Nicklich, W. et Walther, H. (1994). Rescattering effects in above-threshold ionization : a classical model, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 27(21), L703–L708. <https://doi.org/10.1088%2F0953-4075%2F27%2F21%2F003>. Cité page 24
- Peschel, J., Busto, D., Plach, M., Bertolino, M., Hoflund, M., Maclot, S., Vinbladh, J., Wikmark, H., Zapata, F., Lindroth, E., Gisselbrecht, M., Dahlström, J. M., L’Huillier, A. et Eng-Johnsson, P. (2021). Complete characterization of multi-channel single photon ionization, *ArXiv*. <https://arxiv.org/abs/2109.01581>. Cité page 190
- Planck, M. (1901). Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum, *Annalen der Physik*, 309(3), 553–563. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19013090310>. Cité page 11
- Platzer, D. Spectroscopie de photoionisation d’atomes et molécules en phase gazeuse aux échelles de temps femtoseconde et attoseconde. Theses, Université Paris-Saclay, (2020). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03125285>. Cité pages 16, 25, 34, 38, 53, 63, 64, 65, 66, 71, 75, 92, 136, 138, 145, 150, 162, 165, et 201
- Platzer, D. et al., . (2022). Design of a simple, high-resolution Velocity-Map Imaging Spectrometer for attosecond spectroscopy (in preparation). Cité page 87
- Popmintchev, T., Chen, M.-C., Popmintchev, D., Arpin, P., Brown, S., Ališauskas, S., Andriukaitis, G., Balčiunas, T., Mücke, O. D., Pugzlys, A., Baltuška, A., Shim, B., Schrauth, S. E., Gaeta, A., Hernández-García, C., Plaja, L., Becker, A., Jaron-Becker, A., Murnane, M. M. et Kapteyn, H. C. (2012). Bright Coherent Ultrahigh Harmonics in the keV X-ray Regime from Mid-Infrared Femtosecond Lasers, *Science*, 336(6086), 1287–1291. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/336/6086/1287>. Cité page 26
- Porret, D. et Goodeve, C. F. (1937). The continuous absorption spectrum of methyl iodide, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 690–693. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9373300690>. Cité pages 89 et 90
- Potvliege, R. M., Meše, E. et Vučić, S. (2010). Multiphoton ionization and multiphoton resonances in the tunneling regime, *Phys. Rev. A*, 81, 053402. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.81.053402>. Cité page 164
- Ranitovic, P., Tong, X. M., Hogle, C. W., Zhou, X., Liu, Y., Toshima, N., Murnane, M. M. et Kapteyn, H. C. (2011). Controlling the XUV Transparency of Helium Using Two-Pathway Quantum Interference, *Phys. Rev. Lett.*, 106, 193008. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.193008>. Cité page 142
- Röder, A. Dynamik angeregter Zustände in offenschalenigen Molekülen. Theses, Université Paris-Saclay; Julius-Maximilians-Universität (Wurtzbourg, Allemagne), (2017). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01576556>. Cité pages 53 et 146
- RefractiveIndex.info*. <https://refractiveindex.info>. Consulté le 28/10/2021. Cité page 124
- Riley, S. J. et Wilson, K. R. (1972). Excited fragments from excited molecules : energy partitioning in the photodissociation of alkyl iodides, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 53, 132–146. <http://dx.doi.org/10.1039/DC9725300132>. Cité page 90
- Rist, J., Klysssek, K., Novikovskiy, N. M., Kircher, M., Vela-Pérez, I., Trabert, D., Grundmann, S., Tsitsonis, D., Siebert, J., Geyer, A., Melzer, N., Schwarz, C., Anders, N., Kaiser, L., Fehre, K., Hartung, A., Eckart, S., Schmidt, L. P. H., Schöffler, M. S., Davis, V. T., Williams, J. B., Trinter, F., Dörner, R., Demekhin, P. V. et Jahnke, T. (2021). Measuring the photoelectron emission delay in the molecular frame, *ArXiv*. Cité page 190
- Robinson, H. (1923). The secondary corpuscular rays produced by homogeneous X-rays, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 104, 455–479. <https://doi.org/10.1098/rspa.1923.0121>. Cité page 11
- Rudenko, A., Inhester, L., Hanasaki, K., Li, X., Robotjazi, S. J., Erk, B., Boll, R., Toyota, K., Hao, Y., Vendrell, O., Bomme, C., Savelyev, E., Rudek, B., Foucar, L., Southworth, S. H., Lehman, C. S., Kraessig, B., Marchenko, T., Simon, M., Ueda, K., Fergusson, K. R., Bucher, M., Gorkhover, T., Carron, S., Alonso-Mori, R., Koglin, J. E., Correa, J., Williams, G. J., Boutet, S., Young, L., Bostedt, C., Son, S.-K., Santra, R. et Rolles, D. (2017). Femtosecond response of polyatomic molecules to ultra-intense hard X-rays, *Nature*, 546, 129–132. <https://doi.org/10.1038/nature22373>. Cité pages 92 et 189

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Sabbar, M., Heuser, S., Boge, R., Lucchini, M., Gallmann, L., Cirelli, C. et Keller, U. (2014). Combining attosecond XUV pulses with coincidence spectroscopy, *Review of Scientific Instruments*, 85(10), 103113. <https://doi.org/10.1063/1.4898017>. *Cité page 37*
- Sabbar, M., Heuser, S., Boge, R., Lucchini, M., Carette, T., Lindroth, E., Gallmann, L., Cirelli, C. et Keller, U. (2015). Resonance Effects in Photoemission Time Delays, *Phys. Rev. Lett.*, 115, 133001. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.133001>. *Cité page 132*
- Salières, P., L'Huillier, A. et Lewenstein, M. (1995). Coherence Control of High-Order Harmonics, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 3776–3779. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.3776>. *Cité page 31*
- Salières, P., Carré, B., Le Déroff, L., Grasbon, F., Paulus, G. G., Walther, H., Kopold, R., Becker, W., Milošević, D. B., Sanpera, A. et Lewenstein, M. (2001). Feynman's Path-Integral Approach for Intense-Laser-Atom Interactions, *Science*, 292(5518), 902–905. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/292/5518/902>. *Cité page 28*
- Samson, J. A. R. et Stolte, W. C. (2002). Precision measurements of the total photoionization cross-sections of He, Ne, Ar, Kr, and Xe, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 123(2), 265–276. ISSN 0368-2048. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204802000269>. Determination of cross-sections and momentum profiles of atoms, molecules and condensed matter. *Cité pages 38 et 105*
- Sansone, G., Benedetti, E., Calegari, F., Vozzi, C., Avaldi, L., Flammini, R., Poletto, L., Villoresi, P., Altucci, C., Velotta, R., Stagira, S., Silvestri, S. D. et Nisoli, M. (2006). Isolated Single-Cycle Attosecond Pulses, *Science*, 314(5798), 443–446. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1132838>. *Cité page 39*
- Schafer, K. J., Yang, B., DiMauro, L. F. et Kulander, K. C. (1993). Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff, *Physical Review Letters*, 70(11), 1599. *Cité page 20*
- Schawlow, A. L. et Townes, C. H. (1958). Infrared and Optical Masers, *Phys. Rev.*, 112, 1940–1949. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.112.1940>. *Cité page 13*
- Schins, J. M., Breger, P., Agostini, P., Constantinescu, R. C., Muller, H. G., Bouhal, A., Grillon, G., Antonetti, A. et Mysyrowicz, A. (1996). Cross-correlation measurements of femtosecond extreme-ultraviolet high-order harmonics, *J. Opt. Soc. Am. B*, 13(1), 197–200. <http://www.osapublishing.org/josab/abstract.cfm?URI=josab-13-1-197>. *Cité page 15*
- Schultze, M., Fieß, M., Karpowicz, N., Gagnon, J., Korbman, M., Hofstetter, M., Neppl, S., Cavalieri, A. L., Komninos, Y., Mercouris, T., Nicolaides, C. A., Pazourek, R., Nagele, S., Feist, J., Burgdörfer, J., Azzeer, A. M., Ernstorfer, R., Kienberger, R., Kleineberg, U., Goulielmakis, E., Krausz, F. et Yakovlev, V. S. (2010). Delay in Photoemission, *Science*, 328(5986), 1658–1662. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/328/5986/1658>. *Cité pages 15, 120, et 141*
- Schütte, B., Weber, P., Kovács, K., Balogh, E., Major, B., Tosa, V., Han, S., Vrakking, M. J. J., Varjú, K. et Rouzée, A. (2015). Bright attosecond soft X-ray pulse trains by transient phase-matching in two-color high-order harmonic generation, *Opt. Express*, 23(26), 33947–33955. <http://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-23-26-33947>. *Cité pages 40 et 46*
- Shank, C. V. et Ippen, E. P. (1974). Subpicosecond kilowatt pulses from a mode-locked cw dye laser, *Applied Physics Letters*, 24(8), 373–375. <https://doi.org/10.1063/1.1655222>. *Cité page 13*
- Shivaram, N., Timmers, H., Tong, X.-M. et Sandhu, A. (2012). Attosecond-Resolved Evolution of a Laser-Dressed Helium Atom : Interfering Excitation Paths and Quantum Phases, *Phys. Rev. Lett.*, 108, 193002. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.193002>. *Cité page 142*
- Siegbahn, K. (1982). Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter, *Rev. Mod. Phys.*, 54, 709–728. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.54.709>. *Cité page 12*
- Siegel, T., Torres, R., Hoffmann, D. J., Brugnera, L., Procino, I., Zaïr, A., Underwood, J. G., Springate, E., Turcu, I. C. E., Chipperfield, L. E. et Marangos, J. P. (2010). High harmonic emission from a superposition of multiple unrelated frequency fields, *Opt. Express*, 18(7), 6853–6862. <http://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-18-7-6853>. *Cité pages 39 et 46*
- Smith, F. T. (1960). Lifetime Matrix in Collision Theory, *Phys. Rev.*, 118, 349–356. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.118.349>. *Cité pages 12 et 131*

- Sola, I. J., Mével, E., Elouga, L., Constant, E., Strelkov, V., Poletto, L., Villorosi, P., Benedetti, E., Caumes, J.-P., Stagira, S., Vozzi, C., Sansone, G. et Nisoli, M. (2006). Controlling attosecond electron dynamics by phase-stabilized polarization gating, *Nature Physics*, 2(5), 319–322. ISSN 1745-2481. <https://doi.org/10.1038/nphys281>. Cité page 39
- Strickland, D. et Mourou, G. (1985). Compression of amplified chirped optical pulses, *Optics Communications*, 56(3), 219 – 221. ISSN 0030-4018. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401885901208>. Cité pages 13 et 32
- Swoboda, M., Dahlström, J. M., Ruchon, T., Johnsson, P., Mauritsson, J., L’Huillier, A. et Schafer, K. J. (2009). Intensity dependence of laser-assisted attosecond photoionization spectra, *Laser Physics*, 17(19), 1591–1599. <https://doi.org/10.1134/S1054660X09150390>. Cité page 122
- Swoboda, M., Fordell, T., Klünder, K., Dahlström, J. M., Miranda, M., Buth, C., Schafer, K. J., Mauritsson, J., L’Huillier, A. et Gisselbrecht, M. (2010). Phase Measurement of Resonant Two-Photon Ionization in Helium, *Phys. Rev. Lett.*, 104, 103003. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.103003>. Cité pages 15, 33, 133, 141, 142, 145, 174, et 185
- Takahashi, E. J., Lan, P., Mücke, O. D., Nabekawa, Y. et Midorikawa, K. (2013). Attosecond nonlinear optics using gigawatt-scale isolated attosecond pulses, *Nature Communications*, 4, 2691. <https://doi.org/10.1038/ncomms3691>. Cité page 40
- Tang, X., Garcia, G. A., Gil, J.-F et Nahon, L. (2015). Vacuum upgrade and enhanced performances of the double imaging electron/ion coincidence end-station at the vacuum ultraviolet beamline DESIRS, *Review of Scientific Instruments*, 86 (12), 123108. <https://doi.org/10.1063/1.4937624>. Cité pages 85 et 86
- Thiré, N., Cireasa, R., Blanchet, V. et Pratt, S. T. (2010). Time-resolved photoelectron spectroscopy of the CH3I B1E 6s [2] state, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 15644–15652. <http://dx.doi.org/10.1039/C004220J>. Cité pages 90 et 93
- Thiré, N., Cireasa, R., Staedter, D., Blanchet, V. et Pratt, S. T. (2011). Time-resolved predissociation of the vibrationless level of the B state of CH3I, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 18485–18496. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CP22057H>. Cité page 90
- Thomson, J. *Rays of Positive Electricity and their Application to Chemical Analysis*. Longmans, Green and Co, 1913. <https://ia601600.us.archive.org/31/items/in.ernet.dli.2015.162390/2015.162390.Rays-Of-Positive-Electricity-And-Their-Application-To-Chemical-Analysis.pdf>. Cité page 54
- Turconi, M., Barreau, L., Busto, D., Isinger, M., Alexandridi, C., Harth, A., Squibb, R. J., Kroon, D., Arnold, C. L., Feifel, R., Gisselbrecht, M., Argenti, L., Martín, F., L’Huillier, A. et Salières, P. (2020). Spin-orbit-resolved spectral phase measurements around a Fano resonance, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 53(18), 184003. <https://doi.org/10.1088/1361-6455/2F0953-4075/2F30/2F13/2F006>. Cité page 168
- Ueda, K., Sokell, E., Schippers, S., Aumayr, F., Sadeghpour, H., Burgdörfer, J., Lemell, C., Tong, X.-M., Pfeifer, T., Calegari, F., Palacios, A., Martin, F., Corkum, P., Sansone, G., Gryzlova, E. V., Grum-Grzhimailo, A. N., Piancastelli, M. N., Weber, P. M., Steinle, T., Amini, K., Biegert, J., Berrah, N., Kuk, E., Santra, R., Müller, A., Dowek, D., Lucchese, R. R., McCurdy, C. W., Bolognesi, P., Avaldi, L., Jahnke, T., Schöffler, M. S., Dörner, R., Mairesse, Y., Nahon, L., Smirnova, O., Schlathölter, T., Campbell, E. E. B., Rost, J.-M., Meyer, M. et Tanaka, K. A. (2019). Roadmap on photonic, electronic and atomic collision physics : I. Light-matter interaction, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 52(17), 171001. <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab26d7>. Cité page 191
- Ullrich, J., Moshhammer, R., Dörner, R., Jagutzki, O., Mergel, V., Schmidt-Böcking, H. et Spielberger, L. (1997). Recoil-ion momentum spectroscopy, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 30(13), 2917–2974. <https://doi.org/10.1088/1361-6455/2F0953-4075/2F30/2F13/2F006>. Cité pages 14, 63, et 64
- Vacher, M., Gaillac, R., Maquet, A., Taïeb, R. et Caillat, J. (2017). Transition dynamics in two-photon ionisation, *Journal of Optics*, 19(11), 114011. <https://doi.org/10.1088/2040-8986/aa8f56>. Cité pages 39, 165, 179, et 180
- van den Brom, A. J., Laura Lipciuc, M. et Janssen, M. H. (2003). The correlation between I(2P<sub>3/2</sub>)/I(2P<sub>1/2</sub>) branching and CH<sub>3</sub> rotation in photolysis of single quantum state-selected CH<sub>3</sub>I(JK=11), *Chemical Physics Letters*, 368(3), 324–330. ISSN 0009-2614. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261402018821>. Cité page 93

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Vastola, F. J. et Pirone, A. J. (1966). Use of the laser-micropyrolysis-mass spectrometer in studying the pyrolysis of coal, *American Chemical Soc., Div. Fuel Chemistry; (United States)*, 10 :2. <https://www.osti.gov/biblio/5206975>.  
Cité page 54
- Véniard, V., Taïeb, R. et Maquet, A. (1996). Phase dependence of (N+1)-color (N>1) ir-uv photoionization of atoms with higher harmonics, *Phys. Rev. A*, 54, 721–728. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.54.721>.  
Cité pages 119 et 166
- Villeneuve, D. M., Hockett, P., Vrakking, M. J. J. et Niikura, H. (2017). Coherent imaging of an attosecond electron wave packet, *Science*, 356(6343), 1150–1153. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/356/6343/1150>.  
Cité page 143
- Vincenti, H. et Quéré, F. (2012). Attosecond Lighthouses : How To Use Spatiotemporally Coupled Light Fields To Generate Isolated Attosecond Pulses, *Physical Review Letters*, 108, 113904.  
Cité page 39
- Vos, J., Cattaneo, L., Patchkovskii, S., Zimmermann, T., Cirelli, C., Lucchini, M., Kheifets, A., Landsman, A. S. et Keller, U. (2018). Orientation-dependent stereo Wigner time delay and electron localization in a small molecule, *Science*, 360(6395), 1326–1330. ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/360/6395/1326>.  
Cité pages 16, 120, et 144
- Wahlström, C.-G., Larsson, J., Persson, A., Starczewski, T., Svanberg, S., Salières, P., Balcou, P. et L'Huillier, A. (1993). High-order harmonic generation in rare gases with an intense short-pulse laser, *Phys. Rev. A*, 48, 4709–4720. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.48.4709>.  
Cité page 159
- Walter, K., Weinkauff, R., Boesl, U. et Schlag, E. W. (1988). Molecular ion spectroscopy : Mass selected, resonant two-photon dissociation spectra of CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> and CD<sub>3</sub>I<sup>+</sup>, *The Journal of Chemical Physics*, 89(4), 1914–1922. <https://doi.org/10.1063/1.455088>.  
Cité page 90
- Wang, H. T., Felps, W. S., Findley, G. L., Rau, A. R. P. et McGlynn, S. P. (1977). Molecular Rydberg states. XI. Quantum defect analogies between molecules and rare gases, *The Journal of Chemical Physics*, 67(9), 3940–3946. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.435410>.  
Cité page 94
- Wang, Y., Zhang, S., Wei, Z. et Zhang, B. (2008). Velocity Map Imaging of Dissociative Ionization and Coulomb Explosion of CH<sub>3</sub>I Induced by a Femtosecond Laser, *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(17), 3846–3851. <https://doi.org/10.1021/jp711032z>. PMID : 18363387.  
Cité page 91
- Wang, Y., Shen, H., Hua, L., Hu, C. et Zhang, B. (2009). Predissociation dynamics of the B state of CH<sub>3</sub>I by femtosecond pump-probe technique, *Opt. Express*, 17(13), 10506–10513. <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-17-13-10506>.  
Cité pages 91 et 105
- Weber, S. J., Manschwetus, B., Billon, M., Böttcher, M., Bougeard, M., Breger, P., Géléoc, M., Gruson, V., Huetz, A., Lin, N., Picard, Y. J., Ruchon, T., Salières, P. et Carré, B. (2015). Flexible attosecond beamline for high harmonic spectroscopy and XUV/near-IR pump probe experiments requiring long acquisition times, *Review of Scientific Instruments*, 86(3), 033108. <https://doi.org/10.1063/1.4914464>.  
Cité page 37
- Wigner, E. P. (1955). Lower Limit for the Energy Derivative of the Scattering Phase Shift, *Phys. Rev.*, 98, 145–147. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.98.145>.  
Cité pages 12, 15, et 131
- Wikmark, H., Guo, C., Vogelsang, J., Smorenburg, P. W., Coudert-Alteirac, H., Lahl, J., Peschel, J., Rudawski, P., Dacasa, H., Carlström, S., Maclot, S., Gaarde, M. B., Johnsson, P., Arnold, C. L. et L'Huillier, A. (2019). Spatiotemporal coupling of attosecond pulses, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(11), 4779–4787. ISSN 0027-8424. <https://www.pnas.org/content/116/11/4779>.  
Cité page 126
- Wiley, W. C. et McLaren, I. H. (1955). Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, *Review of Scientific Instruments*, 26(12), 1150–1157. <https://doi.org/10.1063/1.1715212>.  
Cité page 54
- Williamson, R. C. (1923). The Ionization of Potassium Vapor by Light, *Phys. Rev.*, 21, 107–121. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.21.107>.  
Cité page 11
- Wrede, E., Laubach, S., Schulenburg, S., Brown, A., Wouters, E. R., Orr-Ewing, A. J. et Ashfold, M. N. R. (2001). Continuum state spectroscopy : A high resolution ion imaging study of IBr photolysis in the wavelength range 440–685 nm, *The Journal of Chemical Physics*, 114(6), 2629–2646. <https://doi.org/10.1063/1.1337049>.  
Cité page 70

- Wurmser, B. Etude théorique des dynamiques ultrarapides d'ionisation moléculaire et interprétations d'expériences de spectroscopie pompe-sonde. PhD thesis, Sorbonne Université, (2021). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03043933>. Cité pages 16, 92, 94, 112, 114, 115, et 116
- Ye, P., Csizmadia, T., Oldal, L. G., Gopalakrishna, H. N., Füle, M., Filus, Z., Nagyillés, B., Divéki, Z., Grósz, T., Dumergue, M., Jójárt, P., Seres, L., Bengery, Z., Zuba, V., Várallyay, Z., Major, B., Frassetto, F., Devetta, M., Lucarelli, G. D., Lucchini, M., Moio, B., Stagira, S., Vozzi, C., Poletto, L., Nisoli, M., Charalambidis, D., Kahaly, S., Zaïr, A. et Varjú, K. (2020). Attosecond pulse generation at ELI-ALPS 100 kHz repetition rate beamline, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 53(15), 154004. <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab92bf>. Cité page 191
- You, D., Ueda, K., Gryzlova, E. V., Grum-Grzhimailo, A. N., Popova, M. M., Staroselskaya, E. I., Tugs, O., Orimo, Y., Sato, T., Ishikawa, K. L., Carpeggiani, P. A., Csizmadia, T., Füle, M., Sansone, G., Maroju, P. K., D'Elia, A., Mazza, T., Meyer, M., Callegari, C., Di Fraia, M., Plekan, O., Richter, R., Giannessi, L., Allaria, E., De Ninno, G., Trovò, M., Badano, L., Diviacco, B., Gaio, G., Gauthier, D., Mirian, N., Penco, G., Ribič, P. c. v. R., Spampinati, S., Spezzani, C. et Prince, K. C. (2020). New Method for Measuring Angle-Resolved Phases in Photoemission, *Phys. Rev. X*, 10, 031070. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.10.031070>. Cité page 191
- Zaïr, A., Holler, M., Guandalini, A., Schapper, F., Biegert, J., Gallmann, L., Keller, U., Wyatt, A. S., Monmayrant, A., Walmsley, I. A., Cormier, E., Auguste, T., Caumes, J. P. et Salières, P. (2008). Quantum Path Interferences in High-Order Harmonic Generation, *Phys. Rev. Lett.*, 100, 143902. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.143902>. Cité page 30
- Zewail, A. H. (1988). Laser Femtochemistry, *Science*, 242(4886), 1645–1653. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/242/4886/1645>. Cité pages 14 et 90
- Zhang, L., Miao, Z., Zheng, W., Zhong, X. et Wu, C. (2019). Nonresonant multiphoton ionization of xenon atoms by femto-second laser pulses, *Chemical Physics*, 523, 52–56. ISSN 0301-0104. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010419302046>. Cité page 105
- Zhong, D. et Zewail, A. H. (1998). Femtosecond Real-Time Probing of Reactions. 23. Studies of Temporal, Velocity, Angular, and State Dynamics from Transition States to Final Products by Femtosecond-Resolved Mass Spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(23), 4031–4058. <https://doi.org/10.1021/jp9805196>. Cité page 117
- Zhong, S., Vinbladh, J., Busto, D., Squibb, R. J., Isinger, M., Neoričić, L., Laurell, H., Weissenbilder, R., Arnold, C. L., Feifel, R., Dahlström, J. M., Wendin, G., Gisselbrecht, M., Lindroth, E. et L'Huillier, A. (2020). Attosecond electron–spin dynamics in Xe 4d photoionization, *Nature Communications*, 11(2041-1723), 5042. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18847-1>. Cité page 58

