



**HAL**  
open science

# Spectroscopie attoseconde de la photo-ionisation résonante d'atomes d'hélium

Lucie Maëder

► **To cite this version:**

Lucie Maëder. Spectroscopie attoseconde de la photo-ionisation résonante d'atomes d'hélium. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UP-ASP185 . tel-04496179

**HAL Id: tel-04496179**

**<https://theses.hal.science/tel-04496179>**

Submitted on 8 Mar 2024

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

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

# Spectroscopie attoseconde de la photo-ionisation résonante d'atomes d'hélium

*Attosecond spectroscopy  
of resonant photo-ionization  
of helium atoms*

**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 des sciences d'Orsay

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

**Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 7 décembre 2023, par**

**Lucie MAEDER**

## Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

<b>Sophie KAZAMIAS</b> Professeure des universités, Université Paris-Saclay (IJCLab)	Présidente
<b>Philippe BALCOU</b> Directeur de recherche, Université de Bordeaux (CELIA)	Rapporteur & Examineur
<b>Stéphane SEBBAN</b> Directeur de recherche, Institut Polytechnique de Paris (LOA)	Rapporteur & Examineur
<b>Marie LABEYE</b> Maître de conférences, Ecole normale supérieure - Université PSL (PASTEUR)	Examinatrice
<b>Jérôme PALAUDOUX</b> Maître de conférences, Sorbonne Université (LCPMR)	Examineur

**Titre :** Spectroscopie attoseconde de la photoionisation résonante d'atomes d'hélium

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

**Résumé :** Cette thèse porte sur l'étude de processus ultrarapides photo-induits dans les atomes à l'échelle de temps attoseconde ( $1\text{as} = 10^{-18}\text{s}$ ). L'objectif était de résoudre la dynamique électronique du processus de photoionisation résonante à la fois dans l'espace et dans le temps.

Pour ce faire, les travaux ont porté sur l'étude de l'ionisation à 2-photons (XUV+IR) de l'hélium à travers des états liés proches du seuil d'ionisation  $1sNp$  ( $N=3,4,5,6$ ). La dynamique électronique d'ionisation a été résolue temporellement et spatialement en associant une technique d'interférométrie de paquets d'ondes électroniques à la spectroscopie de photoélectrons résolue angulairement. La transition à 2-photons résonante a été sondée en utilisant deux schémas interférométriques différents.

Dans le premier schéma, appelé RABBIT, le paquet d'ondes électronique (POE) résonant a été caractérisé à travers son interférence avec un second POE à 2-photons non-résonant utilisé comme référence. La structure spatiale 3D du POE a pu être reconstruite ainsi que son évolution temporelle au niveau des résonances et entre les résonances. Le piégeage transitoire sur les états liés induit un retard de l'émission du POE et sa structure spatiale est conservée

durant toute la dynamique de photoémission. Au contraire, de fortes distorsions spatiales sont observées entre les résonances et sont interprétées comme résultant de l'interférence entre deux chemins quantiques. La théorie met en évidence la contribution des ondes partielles impliquées dans ces chemins et la dépendance spectrale des dipôles de transition à 2-photons associés.

Le second schéma interférométrique utilisé dans cette thèse permet un accès direct à la dynamique de transition à 2-photons du POE résonant. Celui-ci s'appuie sur l'interférence entre le POE résonant et celui résultant de deux transitions à 1-photon séquentielles. Ce dernier présente une évolution spectrale de la phase lente et constitue alors une référence idéale. Ce schéma a été utilisé pour caractériser la dynamique du POE pour tous les états intermédiaires  $1sNp$ , prolongeant ainsi l'étude précédente. La dynamique de photoémission et la dépendance spatiale ont été caractérisées et les résultats sont consistants avec le premier schéma pour les états  $1s3p$  et  $1s4p$ . Ce second schéma, bien que cantonné aux zones spectrales des résonances, présente une calibration spectrale absolue, une meilleure résolution spectrale, ainsi qu'une meilleure sensibilité que le schéma RABBIT.

**Title :** Attosecond spectroscopy of resonant photoionization of helium atoms

**Keywords :** Photoionization, attosecond, electronic dynamics, spectroscopy

**Abstract :** This thesis focuses on the study of ultrafast photo-induced processes in atoms on attosecond ( $1\text{as} = 10^{-18}\text{s}$ ) time scale. The objective was to resolve the electronic dynamics of the photoionization process in both space and time.

To this end, the emphasis was put on the study of 2-photon (XUV+IR) ionization of helium through  $1sNp$  bound states ( $N=3, 4, 5, 6$ ). The electronic dynamics of ionization have been resolved temporally and spatially, combining electronic wave packet interferometry and angularly resolved photoelectron spectroscopy. The resonant 2-photon transition was probed using two different interferometric schemes.

In the first scheme, called RABBIT, the resonant electron wave packet (EWP) was characterized by interference with a second, non-resonant 2-photon EWP used as a reference. The 3D spatial structure of the EWP was reconstructed, as well as its temporal evolution at resonances and between resonances. Transient trapping on the bound states induces a delay in the emission of the EWP and its spatial structure is preserved throughout the photoemission dynamics.

On the contrary, strong spatial distortions are observed between resonances and are interpreted as resulting from interference between two quantum paths. Theoretical support highlights the partial waves contribution involved in these paths and the spectral dependence of the associated 2-photon transition dipoles.

The second interferometric scheme developed in this thesis provides direct access to the 2-photon transition dynamics of the resonant EWP. It is based on the interference between the resonant EWP and the one resulting from sequential 1-photon transitions. The latter shows a slow spectral phase evolution and as such provides an ideal reference. This scheme was used to characterize the dynamics of the resonant EWP for all  $1sNp$  intermediate states, thus extending the previous study. Photoemission dynamics and spatial dependence have been characterized, and the results are consistent with the first scheme for the  $1s3p$  and  $1s4p$  states. This second scheme, although limited to the spectral zones of resonances, offers absolute spectral calibration, better spectral resolution and greater sensitivity than the RABBIT scheme.

SPECTROSCOPIE ATTOSECONDE DE LA PHOTOIONISATION RÉSONANTE D'ATOMES D'HÉLIUM

© 2023 Lucie Maëder  
All rights reserved  
Printed in Saclay, 2023

ATTO  
~ Lab

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

LIDYL 

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



---

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 Concepts fondamentaux</b>	<b>17</b>
1.1 Génération d'harmoniques d'ordre élevé . . . . .	17
1.1.1 Réponse de l'atome unique . . . . .	17
1.1.2 Réponse macroscopique . . . . .	29
1.1.3 Structure temporelle de l'émission harmonique . . . . .	31
1.1.4 Photoionisation d'un atome par la source harmonique . . . . .	32
1.2 Dynamique de photoionisation . . . . .	34
1.2.1 Diffusion du POE sur le potentiel ionique : délai de diffusion . . . . .	35
1.2.2 Transition électronique à 2-photons : délai de transition . . . . .	41
<b>2 Dispositif expérimental</b>	<b>47</b>
2.1 Source laser : FAB1 . . . . .	49
2.2 Interféromètre Mach-Zehnder . . . . .	51
2.3 Spectromètres . . . . .	55
2.3.1 MBES : intégration angulaire de la photoémission . . . . .	56
2.3.2 VMIS : résolution angulaire de la photoémission . . . . .	58
<b>3 Spectroscopie RABBIT</b>	<b>69</b>
3.1 Caractérisation temporelle de trains d'impulsions attosecondes . . . . .	73
3.2 Dynamique de photoionisation à 2-photons . . . . .	80
3.2.1 Délai d'ionisation . . . . .	80
3.2.2 Le Rainbow RABBIT : étude de résonances fines . . . . .	81
3.2.3 Le Rainbow RABBIT résolu angulairement, vers une caractérisation complète de la photoionisation . . . . .	84
<b>4 Etude de l'ionisation à 2-photons résonante de l'hélium par spectroscopie RABBIT</b>	<b>89</b>
4.1 Etude Rainbow RABBIT résolue angulairement de la transition à 2-photons résonante . . . . .	94

4.1.1	Schéma interférométrique . . . . .	94
4.1.2	Signal Rainbow RABBIT . . . . .	94
4.1.3	Amplitude de la transition à 2-photons résonante . . . . .	95
4.2	Conditions expérimentales . . . . .	97
4.2.1	Conditions de GHOE . . . . .	97
4.2.2	Caractérisation des impulsions XUV dans le MBES . . . . .	98
4.2.3	Photoionisation de l'He dans le VMIS . . . . .	98
4.3	Simulations numériques . . . . .	98
4.4	Résultats . . . . .	101
4.4.1	Résultats expérimentaux bruts Rainbow RABBIT . . . . .	101
4.4.2	Procédures de calibration spectrale et angulaire . . . . .	101
4.4.3	Incertitude de mesure sur la phase spectrale . . . . .	109
4.4.4	Amplitude de la transition à 2-photons à travers les résonances . . . . .	110
4.5	Discussion . . . . .	111
4.5.1	Décomposition de l'amplitude de transition sur les ondes partielles . . . . .	111
4.5.2	Dynamique de photoémission . . . . .	114
<b>5</b>	<b>Nouvelle technique d'interférométrie attoseconde</b>	<b>121</b>
5.1	Schéma d'interférométrie attoseconde . . . . .	128
5.2	Modèle simplifié . . . . .	130
5.3	Analyse de l'interférogramme . . . . .	132
5.4	Etude des paramètres de l'interaction . . . . .	135
5.4.1	Effet de la résolution du spectromètre . . . . .	135
5.4.2	Effet de la structure temporelle de l'impulsion IR d'habillage . . . . .	136
5.4.3	Influence de la transition (H17-1) . . . . .	139
<b>6</b>	<b>Application de la nouvelle technique d'interférométrie attoseconde à l'étude de l'ionisation à 2-photons résonante de l'hélium</b>	<b>141</b>
6.1	Conditions expérimentales . . . . .	141
6.2	Calibration des données expérimentales . . . . .	143
6.2.1	Calibration spectrale . . . . .	143
6.2.2	Calibration temporelle : détermination de $T_0$ . . . . .	144
6.3	Résultats de la campagne 1 . . . . .	149
6.3.1	Signal mesuré au VMIS . . . . .	149
6.3.2	Analyse du spectrogramme $h_2$ . . . . .	152
6.3.3	Analyse de la dimension angulaire . . . . .	162
6.4	Résultats de la campagne 2 . . . . .	165
6.4.1	Signal mesuré au VMIS . . . . .	165
6.4.2	Analyse du spectrogramme $h_2$ . . . . .	165
6.5	Comparaison avec les résultats théoriques . . . . .	169
6.5.1	Simulations théoriques . . . . .	169
6.5.2	Résultats . . . . .	170
6.6	Comparaison avec les résultats obtenus avec la méthode RABBIT . . . . .	173

---

6.7 Conclusion .....	174
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>177</b>
<b>Remerciements</b>	<b>181</b>
<b>A Transformée en ondelettes continue (CWT)</b>	<b>183</b>
<b>B Nouvelle technique interférométrique – Analyse de sections de l’interférogramme pour la détermination du délai de transition</b>	<b>187</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>191</b>

---

## Liste des abréviations

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

**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

**CWT** : *Continuous Wavelet Transform* - Transformée en ondelettes continue

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

**FFT** : *Fast Fourier Transform* - transformée de Fourier rapide **GHOE** : Génération d'harmoniques d'ordre élevé

**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 microcanaux

**POE** : Paquet d'Ondes Electronique

**PROOF** : *Phase retrieval by omega oscillation filtering* - Technique de caractérisation des impulsions attosecondes

**RABBIT** : *Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photon Transitions* - Reconstruction du battement attoseconde par interférences entre transitions à deux photons

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

**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

**VMIS** : *Velocity Map Imaging Spectrometer* - Spectromètre imageur de vecteurs vitesse

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



---

# Introduction

Cette thèse s'intéresse aux dynamiques électroniques ultra-rapides qui ont lieu lors de la photoionisation de gaz atomiques, plus particulièrement, lors de l'ionisation résonante à 2-photons de l'hélium. Elles ont été sondées expérimentalement grâce à des techniques de spectroscopie de photoélectrons résolues en temps à l'échelle attoseconde. Nous présentons en introduction ce contexte, avant d'exposer les objectifs et le plan de la thèse.

## **L'effet photoélectrique : une puissante sonde de la matière**

La spectroscopie de photoélectrons permet d'étudier la matière par son interaction avec la lumière. Elle se base sur l'effet photoélectrique : émission d'un électron par un matériau sous l'action d'un rayonnement. Après avoir été révélé expérimentalement par Hertz en 1887 (Hertz, 1887), ce phénomène physique est caractérisé par Lenard en 1902 (Lenard, 1902). L'énergie cinétique des électrons émis, appelés photoélectrons, ne dépend pas de l'intensité du rayonnement ionisant mais de sa fréquence. En 1905, Einstein explique cette propriété en utilisant le concept de *quantum* de lumière, plus tard appelé photon (Einstein, 1905). Le rayonnement de fréquence  $\nu$  est alors décrit sous forme de photons d'énergie  $h\nu$ . Finalement, l'énergie cinétique maximale  $E_c^{max}$  que peut atteindre un photoélectron est donnée par la loi de Planck-Einstein :

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

avec  $I_p$  le potentiel d'ionisation (dans le cas d'un gaz) ou le travail de sortie (dans le cas d'un solide). Intrinsèquement liée à l'espèce ionisée, cette interaction permet de la caractériser.

La découverte de l'effet photoélectrique mène au développement d'un nouveau type de spectroscopie qui étudie la matière à travers son ionisation par un rayonnement : la spectroscopie de photoélectrons. Les informations sur le système d'intérêt sont extraites d'un signal de photoélectrons, émis suite à l'absorption de photons, dont

l'énergie se situe dans la gamme de l'eXtreme Ultra-Violet (XUV, 10-100 eV). En 1923 sont mesurés les premiers spectres de photoélectrons émis par des solides métalliques ou cristallins (Robinson, 1923) et par des vapeurs d'alcalins (Williamson, 1923).

### **Dynamique électronique de la photoionisation**

Le processus de photoionisation s'accompagne d'une dynamique électronique ultrarapide. La libération d'un photoélectron par un atome suite à l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à son potentiel d'ionisation est un processus qui peut être décrit en deux temps. Tout d'abord, l'absorption du photon initie une transition électronique quantique vers le continuum. Après ce processus instantané, l'électron doit encore s'extraire du potentiel créé par le système ionisé. L'effet du potentiel ionique sur sa propagation peut être décrit comme une (demi) diffusion : le paquet d'onde électronique (POE) émis est déphasé par rapport à un POE qui se propage librement. Dans les années 50, les travaux d'Eisenbud, Wigner et Smith établissent un lien théorique entre les variations spectrales de ce déphasage et un délai de diffusion (Eisenbud, 1948 ; Wigner, 1955 ; Smith, 1960).

La spectroscopie de photoélectrons s'est développée progressivement et en particulier a acquis une résolution temporelle toujours plus fine jusqu'à permettre d'étudier la photoémission à l'échelle de temps naturelle des électrons. Il a fallu attendre l'essor de la physique attoseconde (Cavaliere et al., 2007 ; Haessler et al., 2009 ; Schultz et al., 2010 ; Klünder et al., 2011), dans les années 2010, pour mesurer expérimentalement les délais d'ionisation, dont les durées sont de l'ordre de l'attoseconde ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ). Les valeurs infimes de ce délai écartaient à l'époque toute idée de mesure expérimentale.

Cette thèse s'intéresse à la mesure du délai associé à la photoionisation à 2-photons à travers un état intermédiaire résonant.

### **Premières caractérisations temporelles de processus électroniques**

Les progrès significatifs de la spectroscopie de photoélectrons au cours du XX<sup>e</sup> siècle ont été rendus possibles grâce à l'amélioration de la résolution des instruments de détection et à l'évolution des sources lumineuses et des techniques associées. A partir des années 60, l'émergence des synchrotrons a ouvert la voie à des sources lumineuses extrêmement brillantes couvrant une large gamme de fréquences, allant de l'infrarouge (IR) jusqu'aux rayons X durs. Cette avancée a considérablement facilité l'utilisation du rayonnement XUV, permettant ainsi l'étude des niveaux électroniques de valence comme de coeur. La spectroscopie de photoélectrons devient alors une méthode privilégiée pour l'investigation de la structure électronique des atomes et des molécules, aux côtés des techniques de spectroscopie d'absorption et d'émission de photons. Elle devient aussi un moyen d'analyse chimique très utilisé avec le déve-

loppement de l'*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, ESCA (Siegbahn, 1982).

Avec la généralisation de la spectroscopie de photoémission XUV de nouveaux processus électroniques sont alors découverts :

- l'émission du photoélectron peut s'accompagner de l'excitation d'un électron vers un état lié, dans le cas d'un processus de *shake up*, ou vers un état du continuum, dans le cas d'un processus de *shake off* (Svensson et al., 1988) ;
- l'effet Auger (Auger, 1925) se réalise lors de l'émission d'un photoélectron de coeur : la lacune électronique ainsi créée est comblée par un électron de valence, et l'excédent d'énergie permet l'émission d'un second électron de valence, dit électron Auger.
- le processus d'autoionisation (Beutler, 1935 ; Fano, 1961) correspond à une ionisation à travers un état électronique quasi lié du continuum ;

Les premières informations temporelles sur les processus électroniques sont obtenues à partir de spectres statiques de photoélectrons. Les largeurs spectrales  $\Delta \nu$  des bandes associées aux processus sont mesurées, puis les durées  $\Delta t$  sont déduites par la relation d'incertitude temps-fréquence :  $\Delta t \Delta \nu \geq 1/4\pi$ . Par exemple, dans le cas de l'autoionisation, la largeur spectrale typique mesurée d'une dizaine de milli-d'électronvolts ( $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) correspond à une durée d'une centaine de femtosecondes ( $1 \text{ fs} = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$ ).

Cette analyse temps-fréquence est limitée au système atomique isolé et dans des gammes spectrales où les bandes d'absorption ne se recouvrent pas. Dans des systèmes moléculaires par exemple, les effets de mouvements nucléaires (i.e. couplage vibronique) vont complexifier l'analyse et empêcher de retrouver les temps de vie des états excités. De plus, à ce stade, aucune information n'est extraite concernant les dynamiques électroniques qui se produisent entre les instants d'absorption du photon et de libération du photoélectron.

### **Une source lumineuse attoseconde**

L'étude des dynamiques électroniques à leur échelle de temps naturelle requiert l'utilisation de sources lumineuses ultra-brèves. La méthode principale pour la production d'impulsions de durée attoseconde repose sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE).

Cette source résulte d'avancées technologiques dans le domaine des lasers, développées au cours des années 80. Une avancée notable a été l'introduction des lasers à colorants pulsés qui émettent des impulsions de durée sub-picosecondes ( $1 \text{ ps} = 1 \times 10^{-12} \text{ s}$ ) dans le domaine visible. Ces lasers ont permis de franchir le seuil de l'échelle femtoseconde avec des expériences de spectroscopie de type pompe-sonde.

Les études du mouvement des noyaux atomiques au sein des molécules, alors devenues possibles, marquent la naissance de la femtochimie (Zewail, 1988). Côté lasers solides, il faut souligner l'importance cruciale de l'invention de la technique d'amplification par dérive de fréquence (Strickland et Mourou, 1985), dite CPA (*Chirped Pulsed Amplification*). La technique CPA a permis d'augmenter considérablement l'intensité des sources lasers femtosecondes leur permettant d'induire des processus extrêmement non-linéaires, en particulier la GHOE.

La GHOE permet de produire un rayonnement composé d'un grand nombre d'harmoniques de la fréquence fondamentale du laser, s'étendant sur plusieurs dizaines d'électron-volts et principalement localisées dans la région XUV. Ce phénomène a été initialement observé à Chicago (McPherson et al., 1987) et à Saclay (Ferray et al., 1988) à la fin des années 1980<sup>1</sup>. Dans ce processus, un laser impulsionnel, femtoseconde et de haute intensité, est focalisé sur un jet de gaz atomique ou moléculaire. Si le milieu est centrosymétrique et que l'impulsion laser comprend plusieurs cycles optiques, cela entraîne l'émission d'un rayonnement cohérent constitué des harmoniques impaires de la fréquence du laser de génération.

Au cours des années 90, l'idée de produire des impulsions ultra-brèves grâce à cette méthode a émergé. Sous réserve d'une certaine relation de phase entre les harmoniques qui composent le rayonnement, il devient possible, dans le domaine temporel, de générer un train d'impulsions attoseconde (Farkas et Tóth, 1992 ; Harris et al., 1993).

Au début des années 2000, la relation de phase entre les harmoniques a été déterminée expérimentalement, confirmant ainsi la production d'impulsions attoseconde, tant isolées (Hentschel et al., 2001) qu'en forme de trains (Paul et al., 2001). Ces impulsions ont rapidement trouvé des applications en spectroscopie de photoionisation, donnant ainsi naissance à la spectroscopie attoseconde. Les travaux pionniers ayant menés à la génération et la caractérisation des impulsions attoseconde ont été distingués par le Prix Nobel de Physique 2023 attribué à Anne L'Huillier, Pierre Agostini et Ferenc Krausz.

### Résolution temporelle de la dynamique électronique

La dynamique électronique peut être sondée de deux manières : dans le domaine temporel à l'aide de techniques de type pompe-sonde, ou dans le domaine spectral grâce à des méthodes interférométriques.

Une approche directe consiste à adapter les techniques de pompe-sonde utilisées en spectroscopie femtoseconde. Cela implique l'utilisation d'impulsions attosecondes de pompe et de sonde, dont le délai relatif est varié (Tzallas et al., 2011). Cependant,

---

1. Dans ces premières expériences, la CPA n'était pas encore utilisée, mais elle se révélera déterminante pour réduire la durée des impulsions laser de génération et optimiser la GHOE.

la mise en place expérimentale n'est pas évidente, en partie en raison du faible flux de photons produit par GHOE avec les lasers actuels, ce qui rend difficile l'obtention de deux impulsions attosecondes intenses. Des méthodes alternatives utilisent alors une seule impulsion attoseconde, soit en tant que pompe (Calegari et al., 2014), soit en tant que sonde (Drescher et al., 2016), accompagnée d'une seconde impulsion issue du laser de génération. C'est alors l'oscillation ultra-rapide du champ électrique à l'échelle du cycle optique qui est mise à profit pour atteindre une résolution attoseconde. L'une des techniques couramment utilisée est le streaking attoseconde (Itatani et al., 2002 ; Kienberger et al., 2004).

La cohérence des harmoniques d'ordre élevé (Antoine et al., 1996 ; Paul et al., 2001) permet d'étudier la dynamique électronique en observant l'interférence spectrale entre des paquets d'ondes. La méthode RABBIT, initialement développée pour caractériser les trains d'impulsions attoseconde, permet de sonder la dynamique des transitions à 2-photons, un photon harmonique et un photon du laser fondamental. Compte tenu de la séparation spectrale des harmoniques correspondant à l'énergie de deux photons laser, la photoionisation à deux photons (XUV + laser) permet d'induire l'interférence entre le POE résultant de l'absorption d'une harmonique et d'un photon laser, avec celui provenant de l'absorption d'une harmonique voisine et de l'émission stimulée d'un photon laser. Cette méthode a notamment permis de mettre en évidence les délais attoseconde de photoionisation prédits par Wigner, que ce soit entre les différentes orbitales d'un atome (Klünder et al., 2011) ou d'une molécule (Huppert et al., 2016), les différents niveaux vibrationnels d'un même canal d'ionisation moléculaire (Haessler et al., 2009), ou encore entre les orbitales de valence de différents atomes (Guénot et al., 2014 ; Palatchi et al., 2014).

### **Contenu de la thèse**

Cette thèse s'intéresse à la dynamique de photoionisation à 2-photons de l'hélium à travers des états liés  $1snp$  ( $n=3,4,5,6$ ). Le POE résultant de la transition à 2-photons résonante a été sondé avec deux techniques de spectroscopie attoseconde basées sur des schémas d'interférométrie de POE. Le premier schéma mis en oeuvre expérimentalement au cours de cette thèse est le RABBIT, où le POE d'intérêt est sondé via son interférence avec un POE à 2-photons de référence. Ensuite, nous proposons un nouveau schéma interférométrique qui s'affranchit de la dynamique électronique d'une transition de référence : le POE d'intérêt est sondé à travers son interférence avec une transition à 1-photon, i.e. intrinsèquement instantanée, initiée de l'état lié.

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont issus de campagnes expérimentales faites sur la ligne SE1 de la plateforme ATTOLab du LIDYL au CEA-Saclay.

Dans le chapitre 1, nous introduisons les concepts fondamentaux liés à la dynamique

électronique de la photoionisation, ainsi que ceux associés à la source de lumière permettant son étude expérimentale à l'échelle attoseconde.

Dans le chapitre 2, nous présentons le dispositif expérimental qui a permis la mise en œuvre des deux schémas d'interférométrie de POE utilisés pour sonder la photoionisation résonante de l'hélium.

Après l'introduction de la spectroscopie RABBIT dans le chapitre 3, nous l'appliquons à l'étude de la photoionisation de l'hélium au chapitre 4. Nous reconstruisons la structure spatiale 3D du POE résonant ainsi que son évolution temporelle au niveau des résonances  $1s3p$  et  $1s4p$  et entre les résonances. De plus, nous présentons une décomposition du POE sur ses ondes partielles, et nous extrayons les délais d'ionisation au niveau des résonances.

Nous présentons ensuite le nouveau schéma interférométrique dans le chapitre 5, puis son application à l'étude de la photoionisation de l'hélium dans le chapitre 6. Nous déterminons les évolutions spectrales de la phase et de l'amplitude du POE au niveau des résonances  $1snp$  ( $n = 3, 4, 5, 6$ ), ainsi que les délais d'ionisation associés. Enfin, nous concluons et discutons les perspectives ouvertes par ces travaux.

---

# Concepts fondamentaux

## Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons les concepts fondamentaux liés à la dynamique électronique de la photoionisation, ainsi que ceux concernant la source de lumière permettant son étude expérimentale à l'échelle attoseconde.

### 1.1 Génération d'harmoniques d'ordre élevé

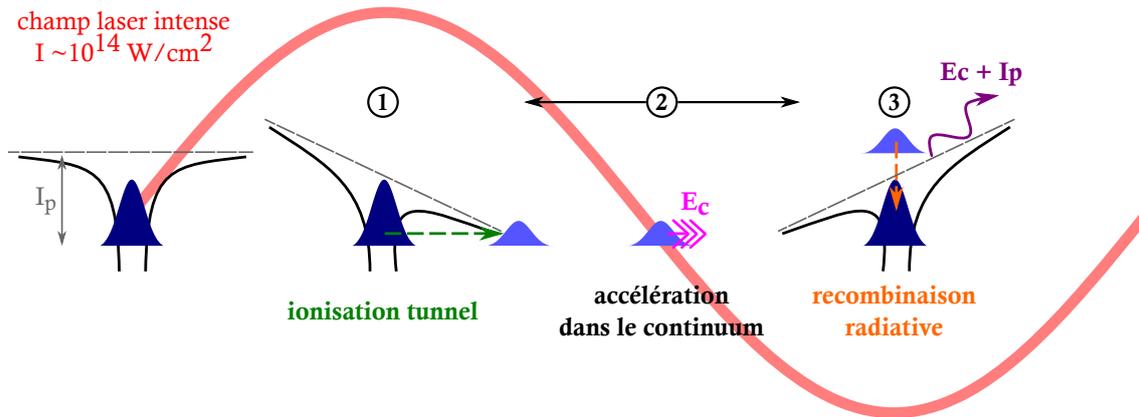
La génération d'harmoniques d'ordre élevé GHOE (*High Harmonic Generation* HHG) est un phénomène optique non-linéaire qui permet de produire des impulsions ultra-brèves dans l'ultraviolet extrême (XUV), à partir d'un laser infrarouge (IR) intense. Cette source, d'impulsions XUV attosecondes et cohérentes, a été utilisée dans cette thèse pour sonder expérimentalement la dynamique de photoionisation de l'hélium.

Après la description de la réponse de l'atome unique en interaction avec un champ électrique intense, nous traiterons des effets macroscopiques. Enfin, nous introduirons l'interaction de cette source avec des atomes.

#### 1.1.1 Réponse de l'atome unique

##### 1.1.1.1 Modèle semi-classique en trois étapes

Le modèle semi-classique de la génération d'harmoniques d'ordre élevé, appelé aussi *three step model*, fut introduit en 1993 par (Schafer et al., 1993) et (Corkum, 1993). Ce modèle, suffisant pour aborder qualitativement le comportement du spectre harmonique, sera complété dans un second temps par des considérations quantiques.


 FIGURE 1.1 – *Modèle semi-classique en trois étapes*

Les étapes de ce modèle, représentées à la figure 1.1, sont les suivantes :

**① Ionisation tunnel**

L'interaction entre un champ laser intense et un atome ou une molécule déforme le potentiel ressenti par l'électron. Il permet ainsi de s'en extraire par effet tunnel.

**② Accélération dans le continuum**

Sous l'action du champ laser, l'électron acquiert une énergie cinétique  $E_c$  lors de son excursion dans le continuum.

**③ Recombinaison radiative**

En changeant de signe, le champ ramène l'électron vers l'ion parent avec lequel il peut recombiner. Son énergie est alors libérée sous forme radiative avec l'émission d'un photon d'énergie  $E_c + I_p$  ( $I_p$  potentiel d'ionisation).

Détaillons ces trois étapes, en considérant un électron de l'atome d'hélium isolé dans son état fondamental d'énergie  $-I_p$  par rapport au vide. Ce cas simple peut être généralisé aux autres atomes/molécules.

Le mouvement de l'électron dans le champ laser est décrit à une dimension, en fonction de  $x$  sa distance au noyau. Le potentiel du noyau, de type coulombien, s'écrit alors :

$$V_0(x) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0|x|} \quad (1.1)$$

avec  $e$  le module de la charge de l'électron et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Le champ électrique, de pulsation  $\omega_0$  est polarisé linéairement :

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \mathcal{E}_0 \cos(\omega t) \vec{u}_x \quad (1.2)$$

## 1.1. Génération d'harmoniques d'ordre élevé

---

L'énergie totale du système est alors :

$$E(x, t) = -e V_0(x) + e x \mathcal{E}(t) \quad (1.3)$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|x|} + e x \mathcal{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (1.4)$$

### Ionisation tunnel

Dans le cas où l'influence du champ laser est négligeable devant celle du noyau,  $\vec{\mathcal{E}}$  est traité comme une perturbation du potentiel ressenti par l'électron, identifié à  $V_0$  dans ce cas. Dans le modèle où l'électron décrit la première orbite de Bohr ( $x = a_0$ ), l'intensité associée au champ interne de l'atome est :

$$I_{at} = \frac{c \epsilon_0}{2} \|\vec{\nabla} V_0\|^2 \sim 3.5 \times 10^{16} \text{W.cm}^{-2} \quad (1.5)$$

Ainsi, en présence d'un champ laser intense ( $I \sim 10^{14} \text{W.cm}^{-2}$ ), l'interaction avec le champ électrique n'est plus perturbative. Le champ laser peut alors abaisser la barrière de potentiel ressenti par l'électron, laissant une partie du paquet d'onde électronique (POE) s'échapper par effet tunnel. La probabilité de cet évènement dépend de la hauteur et de l'épaisseur de la barrière ainsi que de la durée pendant laquelle elle est abaissée.

Le cas limite est celui où l'intensité du laser est suffisamment grande pour supprimer la barrière de potentiel (Augst et al., 1989 ; Bauer et Mulser, 1999). La valeur extrême de l'énergie, atteinte en  $x = x_{sat}$ , compense le potentiel d'ionisation ( $E(x_{sat}) = -I_p$ ). L'abaissement total de la barrière correspond à une dérivée nulle de l'énergie ( $E'(x_{sat}) = 0$ ). En considérant que cela se fait lorsque le champ laser est maximum ( $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0$ ), et en dérivant Eq. 1.4 :

$$|x_{sat}| = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0\mathcal{E}_0}} \quad (1.6)$$

En réinjectant  $|x_{sat}|$  dans Eq. 1.4 et en exprimant l'intensité du champ électrique associé, nous obtenons :

$$I_{sat} = \frac{I_p^4}{16} \quad (1.7)$$

$$I_{sat} [\text{W.cm}^{-2}] = 4 \times 10^9 I_p^4 [\text{eV}] \quad (1.8)$$

Le tableau 1.1 rassemble les intensités de saturation pour différents gaz couramment utilisés pour la GHOE. Il est important que l'intensité du laser soit inférieure à l'intensité de saturation pour ne pas perdre en efficacité de la GHOE. En effet, une intensité supérieure vide la population de l'état fondamental et réduit ainsi le nombre d'évènements impliqués dans la GHOE.

Gaz	$I_p$ [eV]	$I_{\text{sat}}$ [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 – *Potentiel d'ionisation  $I_p$  et intensité de suppression de barrière  $I_{\text{sat}}$  pour différents gaz couramment utilisés pour la GHOE.*

Dans le cas d'un champ laser oscillant, le critère sur l'intensité du laser n'est pas suffisant pour déterminer la faisabilité de l'ionisation tunnel. En effet, il faut que la barrière de potentiel s'abaisse pendant suffisamment longtemps par rapport à la période d'oscillation du champ  $T_L$ , pour que l'électron ait le temps de la franchir. Le paramètre de Keldysh (Keldysh, 1965)  $\gamma$  compare les caractéristiques du potentiel et du champ :

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (1.9)$$

avec  $U_p$  l'énergie pondéromotrice du champ :

$$U_p = \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{4m\omega_0^2} \quad (1.10)$$

$$U_p[eV] = 0.9337 \times I_L[10^{13}\text{W.cm}^{-2}] \times \lambda^2[\mu\text{m}] \quad (1.11)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde du laser. Nous pouvons montrer que le temps dont dispose l'électron pour franchir la barrière est :

$$T_{\text{barrière}} = \frac{\gamma}{4\pi} T_L \quad (1.12)$$

L'électron peut franchir la barrière de potentiel si le temps associé ( $T_{\text{barrière}}$ ) est plus court que la période laser ( $T_L$ ). La valeur du paramètre de Keldysh permet alors de distinguer trois régimes :

- $\gamma > 1$  : multiphotonique
- $\gamma < 1$  : **ionisation tunnel**
- $\gamma \ll 1$  : suppression de la barrière

Par exemple, le paramètre de Keldysh associé à un atome d'argon dans un champ laser à 800 nm d'intensité  $2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , soit  $U_p = 12 \text{ eV}$ , est de 0.8. L'ionisation tunnel est alors possible dans ce cas.

### Accélération du POE dans le champ laser

La dynamique de l'électron dans le continuum en présence du champ laser est traitée classiquement. Nous négligeons les effets à longue portée du potentiel atomique. L'électron n'est soumis qu'à la force de Lorentz, alors :

$$m \ddot{x} = -e \mathcal{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (1.13)$$

L'électron franchit la barrière de potentiel et commence son mouvement dans le continuum à l'instant d'ionisation, noté  $t_i$ . Nous considérons que l'électron est émis proche du noyau, soit  $x(t_i) \sim 0$ . Le mouvement à travers la barrière de potentiel est ainsi négligé. Par ailleurs, la conservation de l'énergie implique d'avoir la partie réelle de la vitesse nulle à l'instant d'ionisation :  $\dot{x}(t_i) = 0$ . Par deux intégrations successives de Eq. 1.13, nous obtenons l'équation de la trajectoire de l'électron :

$$x(t) = \frac{e \mathcal{E}_0}{m \omega_0^2} [\cos(\omega_0 t) - \cos(\omega_0 t_i)] + \frac{e \mathcal{E}_0}{m \omega_0} (t - t_i) \sin(\omega_0 t_i) \quad (1.14)$$

L'électron, oscillant dans le champ selon la direction  $\vec{u}_x$ , peut retourner en  $x = 0$  pour certains instants d'ionisation. Dans ce cas, il peut recombiner sur son ion parent. L'excursion de l'électron dans le continuum est de l'ordre de 50 u.a., soit 2.6 nm.

### Recombinaison radiative

Lorsque l'électron recombiné avec son ion parent, l'énergie cinétique  $E_c$  qu'il a accumulée lors de sa trajectoire dans le continuum est convertie en un photon d'énergie :  $\hbar\omega = E_c + I_p$ . L'équation de mouvement (Eq. 1.14) suggère que ce phénomène peut se produire à chaque oscillation de l'électron au voisinage de l'ion. En résolvant numériquement Eq. 1.14, nous pouvons déterminer l'instant de recombinaison, noté  $t_r$ , défini tel que  $x(t_r) = 0$ . Les trajectoires électroniques correspondantes sont représentées à la figure 1.2-A. L'énergie cinétique de l'électron à l'instant de recombinaison est :

$$E_c(t_r) = \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{2m \omega_0^2} [\sin(\omega_0 t_r) - \sin(\omega_0 t_i)]^2 \quad (1.15)$$

Pour chaque couple  $(t_i, t_r)$ , l'énergie cinétique de l'électron est déterminée pour les trajectoires de Fig. 1.2-A et est représentée Fig. 1.2-B. Nous pouvons voir que deux trajectoires, soit deux couples d'instant de ionisation/recombinaison, mènent à la même énergie cinétique de l'électron. Les trajectoires électroniques se scindent en deux familles associées chacune aux durées relatives de l'excursion de l'électron avant sa recombinaison : les trajectoires « courtes » et « longues ». L'augmentation de  $t_r$  fait croître l'énergie cinétique dans le cas des trajectoires courtes et la fait décroître dans le cas des trajectoires longues. Cela se traduit par une dérive de fréquence de l'émission attoseconde, désignée sous le terme d'« atto-chirp », de signe opposé pour les

deux familles de trajectoires. Les harmoniques associées à ces deux familles de trajectoires présentent des caractéristiques distinctes, en particulier en ce qui concerne la cohérence spatiale et temporelle. Elles convergent cependant pour être semblables à l'énergie de coupure.

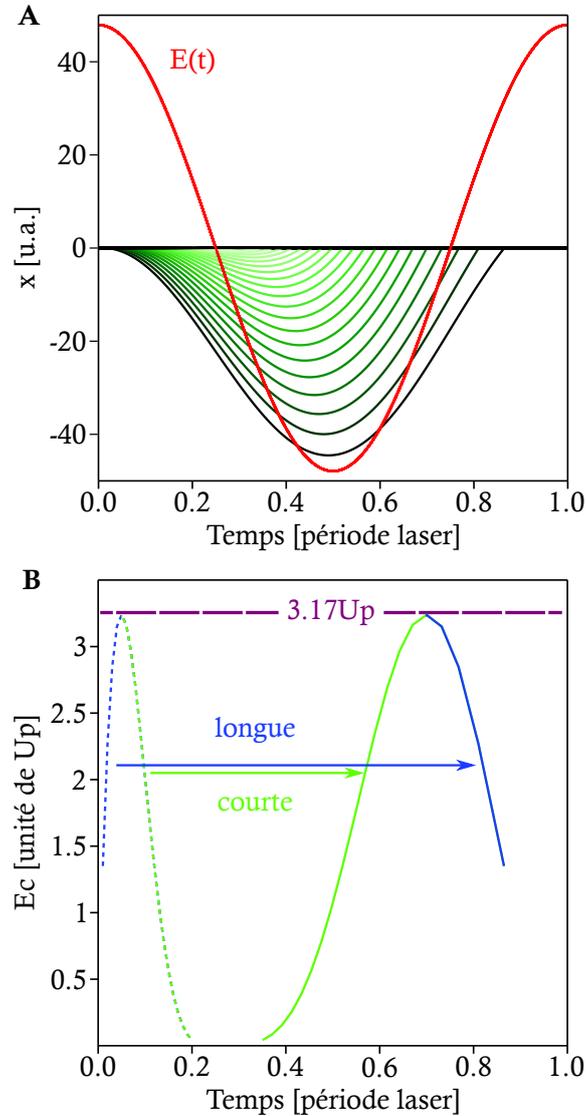


FIGURE 1.2 – **Trajectoires électroniques.** **A** : Champ laser (rouge) et trajectoires électroniques (vert) calculées classiquement pour un électron dans un champ  $I = 2.2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  à 800 nm. **B** : Energie cinétique de l'électron à la recombinaison, instants d'ionisation (pointillés) et de recombinaison (trait continu) correspondant aux trajectoires classiques de A. D'après (Barreau et al., 2019).

Cette représentation nous permet de constater que l'énergie cinétique que peut prendre l'électron lors de son mouvement dans le continuum est bornée :  $E_c^{max} = 3.17U_p$  (Krause et al., 1992). Par conséquent, l'énergie de photon émis suite à la re-

## 1.1. Génération d'harmoniques d'ordre élevé

---

combinaison l'est également :

$$\boxed{(\hbar\omega)^{max} = I_p + 3.17U_p} \quad (1.16)$$

Cette énergie est appelée l'« énergie de coupure ». Dans l'exemple de l'ionisation tunnel de l'argon (avec  $\lambda = 800$  nm,  $I = 2 \times 10^{14}$  W.cm<sup>-2</sup>), l'énergie de coupure est de 53.8 eV et se situe alors dans le domaine XUV. D'après Eq. 1.16 et l'expression de l'énergie pondéromotrice Eq. 1.11, plusieurs stratégies sont envisageables pour augmenter l'énergie de photon maximum :

- ① utiliser un gaz de plus haut potentiel d'ionisation
- ② augmenter l'intensité du laser
- ③ augmenter la longueur d'onde du laser

La première approche ① ne permet pas d'atteindre des énergies de photons très élevées. En effet, la gamme de potentiel d'ionisation des espèces neutres est assez fine; il n'y a que 12 eV entre les  $I_p$  du xénon et de l'hélium (Tab.1.1). Pour ce qui est de l'intensité laser ②, elle est bornée par sa valeur de suppression de la barrière de potentiel ( $I_{sat}$ ). Toutefois, la variation particulièrement non-linéaire de  $I_{sat}$  avec  $I_p$  (Tab.1.1) mène à une approche qui combine ① et ②. Ainsi, il a été possible de produire dans l'hélium des énergies de photons atteignant le keV et couvrant la fenêtre de l'eau (280-540 eV) avec des impulsions laser centrées à 720 nm et de seulement quelques cycles optiques qui amoindrissent les effets d'ionisation<sup>1</sup> (Seres et al., 2005). La dernière approche ③ a été envisagée pour parvenir à des énergies de photons dans le domaine des rayons X mous, jusqu'à 1.6 keV, en utilisant un laser de longueur d'onde centrée à 3.9  $\mu$ m. (Chen et al., 2010 ; Popmintchev et al., 2012)).

### Structure spectrale du rayonnement

Le processus en trois étapes se répète à chaque extremum du champ laser. Le milieu de génération étant centro-symétrique, cela induit un changement de signe du dipôle induit à chaque demi-période. Il y a alors une périodicité temporelle de  $T/2$ , avec  $T = 2\pi/\omega_0$  la période du laser, soit une périodicité de  $2\omega_0$  dans le domaine spectral. Seules les harmoniques impaires sont émises. Pour s'en convaincre, écrivons la

---

1. Notons que des intensités même inférieures à l'intensité de suppression de barrière sont capables de saturer l'ionisation du gaz par accumulation cycle à cycle de l'ionisation tunnel. Ainsi, des impulsions de peu de cycles optiques permettent d'atteindre des intensités plus élevées avant de saturer l'ionisation du gaz générateur.

décomposition en série de Fourier d'un dipôle  $d$  qui vérifie  $d(t) = -d(t + T/2)$  :

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i2\pi \frac{n}{T} t} &= - \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i2\pi \frac{n}{T} (t+T/2)} & (1.17) \\
 \Rightarrow &= - \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i2\pi \frac{n}{T} t} \times \underbrace{e^{i\pi n}}_{(-1)^n} \\
 \Rightarrow &c_n = -c_n (-1)^n \\
 \Rightarrow &n \text{ impair}
 \end{aligned}$$

avec  $c_n$  les coefficients de Fourier.

Finalement, pour une impulsion laser suffisamment longue (plusieurs périodes), le spectre du rayonnement émis a une structure en peigne d'harmoniques impaires séparées de deux photons du laser. Un spectre d'harmonique typique est représenté à la figure 1.3.

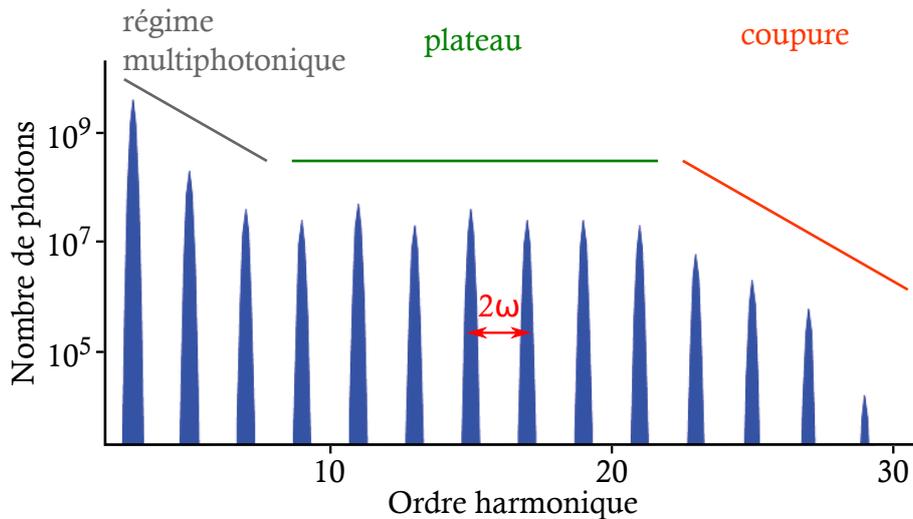


FIGURE 1.3 – **Spectre harmonique typique.** Adapté de (Salières et al., 2001).

Le modèle que nous venons d'aborder est dit « semi-classique » car il traite de façon quantique le phénomène d'ionisation tunnel et de façon classique la dynamique de l'électron dans le continuum. Il a l'avantage d'une simplicité qui permette d'accéder aux quantités importantes telles que l'énergie de coupure et les instants d'ionisation et de recombinaison. Cependant, une description quantique s'impose pour décrire pleinement le processus de GHOE. Le rayonnement harmonique résulte d'interférences quantiques, entre la partie du POE ionisée et celle restée dans l'état fondamental.

### 1.1.1.2 Modèle quantique de Lewenstein

En 1994, (Lewenstein et al., 1994) présenta le traitement quantique de la GHOE. Il justifie alors les hypothèses du modèle semi-classique en proposant une description plus complète du processus avec la prise en compte notamment des effets quantiques suivants :

- ionisation tunnel
- diffusion du POE sur le potentiel
- interférences entre chemins quantiques

Dans cette section, nous présentons succinctement les bases de ce modèle. Nous nous plaçons dans l'approximation d'un seul électron actif, qui est soumis au champ laser  $\mathcal{E}(\vec{r}, t)$  polarisé linéairement selon  $\vec{u}_x$ . La dynamique électronique est décrite par l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE *Time-Dependent Schrödinger Equation*) :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{x}, t)\rangle = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0(\vec{x}) + e x \mathcal{E}_0 \cos(\omega_0 t) \right) |\psi(\vec{x}, t)\rangle \quad (1.18)$$

La fonction d'onde  $|\psi(\vec{x}, t)\rangle$  est calculée avec les approximations suivantes :

- ① La contribution des états excités est négligeable devant celle de l'état fondamental. Seulement ce dernier est considéré pour la description des états liés. Cette hypothèse est valable dans le régime d'ionisation tunnel ( $\gamma < 1$ ), où le laser n'induit pas de transfert de population de l'état fondamental vers les états excités.
- ② L'influence du potentiel coulombien sur la dynamique électronique dans le continuum est négligeable. C'est l'approximation du champ fort (SFA *Strong Field Approximation*) : l'électron n'est soumis qu'au champ électrique du laser.
- ③ Dans un premier temps, la déplétion de l'état fondamental est négligée :  $I_L \ll I_{sat}$  alors le taux d'ionisation est faible.

A l'instant de recombinaison  $t_r$ , le moment dipolaire  $\vec{x}(t_r) = -e \langle \psi(t_r) | \vec{x} | \psi(t_r) \rangle$  s'exprime tel que :

$$x(t_r) = -e \int_0^{t_r} dt_i \int d\vec{p} \underbrace{\vec{d}^*(\vec{p} + e\vec{A}(t_r))}_{\textcircled{3}} \underbrace{\exp\left[\frac{i}{\hbar} S(\vec{p}, t_i, t_r)\right]}_{\textcircled{2}} \underbrace{\vec{\mathcal{E}}(t_i) \vec{d}(\vec{p} + e\vec{A}(t_i))}_{\textcircled{1}} + c.c. \quad (1.19)$$

avec  $\vec{p}$  le moment canonique,  $\vec{d}$  le moment dipolaire de transition entre l'état fondamental et le continuum,  $\vec{A}(t) = -\int^t \mathcal{E}(t') dt'$  le potentiel vecteur associé au champ électrique, et  $S$  l'intégrale d'action le long de la trajectoire électronique.

### Interprétation

Nous retrouvons dans l'expression 1.19 les trois étapes décrites dans le modèle semi-classique :

- ① À l'instant d'ionisation  $t_i$ , une partie du POE passe de l'état fondamental au continuum *via* une transition dipolaire électrique. À  $t_i$ , l'impulsion est égale à  $\vec{p} + e\vec{A}(t_r)$  et l'amplitude de la transition s'écrit  $\vec{\mathcal{E}}(t_i)\vec{d}(\vec{p} + e\vec{A}(t_i))$
- ② Pendant la durée  $(t_r - t_i)$ , lors de sa propagation sous l'action du champ laser, le POE acquiert la phase :

$$S(\vec{p}, t_i, t_r) = -\int_{t_i}^{t_r} \left( I_p + \frac{(\vec{p} + e\vec{A}(t))^2}{2m} \right) dt \quad (1.20)$$

- ③ À l'instant de recombinaison  $t_r$ , l'impulsion est égale à  $\vec{p} + e\vec{A}(t_r)$  et l'amplitude de la transition s'écrit  $\vec{d}^*(\vec{p} + e\vec{A}(t_r))$ , le dipôle de recombinaison étant le complexe conjugué de celui d'ionisation.

### Trajectoires électroniques

En appliquant la transformée de Fourier sur le moment dipolaire (Eq. 1.19), nous obtenons les trajectoires électroniques :

$$x_q = \frac{1}{T_L} \int_0^{T_L} x(t_r) e^{iq\omega_0 t_r} dt_r \quad (1.21)$$

$$= \int_0^{T_L} dt_r \int_0^{t_i} dt_i \int d\vec{p} b(\vec{p}, t_i, t_r) \exp \underbrace{[i\hbar S(\vec{p}, t_i, t_r) + iq\omega_0 t_r]}_{i\phi_q(\vec{p}, t_i, t_r)} \quad (1.22)$$

avec  $b$  l'amplitude et  $\phi_q$  la phase spectrale de chaque contribution.

L'équation 1.22 somme sur tous les instants d'ionisation et de recombinaison, et tous les moments canoniques. Toutes les trajectoires électroniques, une infinité, sont en effet prises en compte. Une façon de simplifier cette équation est de considérer seulement les trajectoires contribuant majoritairement à l'émission du rayonnement. Pour ce faire, appliquons le principe de la phase stationnaire. Dans Eq. 1.22, la phase de l'intégrande varie beaucoup plus vite que son amplitude. Les contributions de la plupart des trajectoires vont ainsi interférer destructivement et se moyenner à 0. Par

## 1.1. Génération d'harmoniques d'ordre élevé

conséquent, les trajectoires que nous conservons pour décrire l'émission sont celles associées à une phase stationnaire le long des trois variables  $\vec{p}$ ,  $t_i$ , et  $t_r$ . Les équations de point de selle suivantes traduisent cette condition :

$$\nabla_{\vec{p}} \phi_q(\vec{p}, t_i, t_r) = -\frac{1}{m\hbar} \left[ \vec{p}(t_r - t_i) + e \int dt \vec{A}(t) \right] = 0 \quad (1.23)$$

$$\frac{\partial}{\partial t_i} \phi_q(\vec{p}, t_i, t_r) = \frac{1}{\hbar} \left[ I_p + \frac{(\vec{p} + e\vec{A}(t_i))^2}{2m} \right] = 0 \quad (1.24)$$

$$\frac{\partial}{\partial t_r} \phi_q(\vec{p}, t_i, t_r) = -\frac{1}{\hbar} \left[ I_p + \frac{(\vec{p} + e\vec{A}(t_r))^2}{2m} \right] + q\omega_0 = 0 \quad (1.25)$$

L'équation 1.23 décrit la recombinaison : à l'instant  $t_r$  le POE revient à sa position initiale. L'équation 1.24 décrit la conservation de l'énergie à l'instant d'ionisation  $t_i$ . Cette équation ne peut admettre des solutions que dans le cas où l'énergie cinétique de l'électron est négative à cet instant, ce qui correspond à une vitesse purement imaginaire. Alors  $t_i$  est un nombre complexe ; sa partie imaginaire rend compte du temps d'ionisation tunnel. Enfin, l'équation 1.25 décrit la conservation de l'énergie à l'instant de recombinaison.

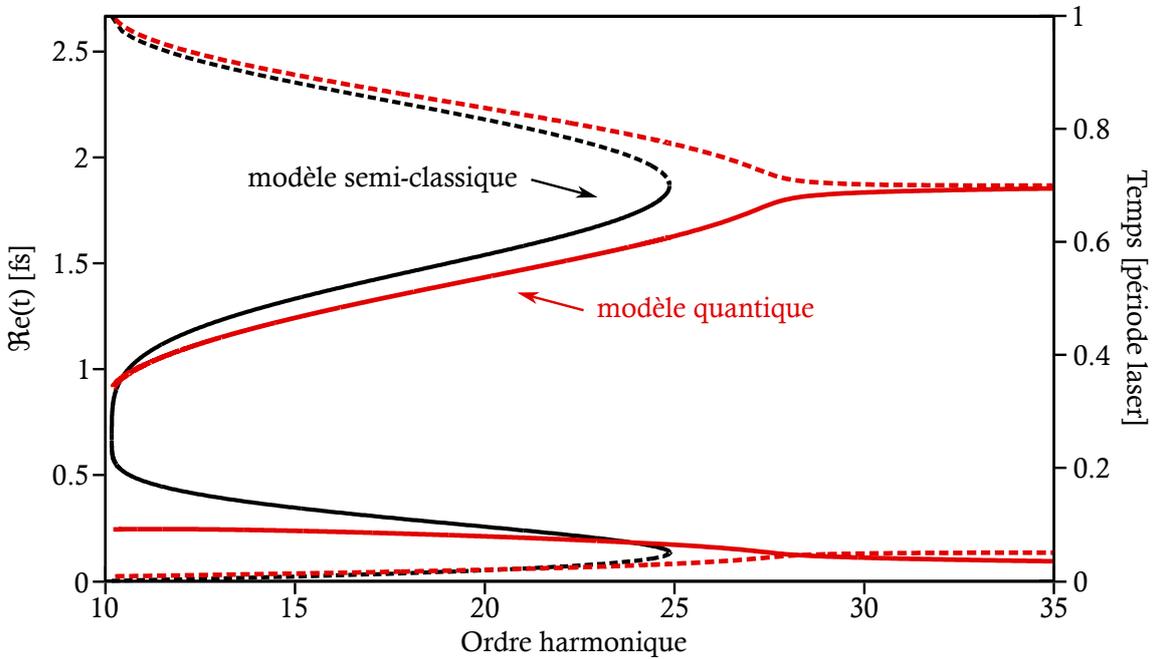


FIGURE 1.4 – **Instants d'ionisation et de recombinaison** en fonction de l'énergie du photon émis, calculés par le modèle semi-classique (noir) et le modèle quantique (rouge) dans l'argon avec un champ laser à 800nm d'intensité  $2.5 \times 10^{14} \text{W.cm}^{-2}$ . D'après (Barreau et al., 2019).

La figure 1.4 représente la partie réelle des instants d'ionisation et de recombinaison en fonction de l'énergie du photon harmonique des deux premières solutions aux équations de point de selle. Notons que la diffusion quantique du POE diminue fortement la probabilité des trajectoires plus longues. En effet, La description du mouvement selon la direction de polarisation du laser  $\vec{u}_x$  est insuffisante. En effet, elle omet la composante transverse due à l'étalement du POE au cours de sa trajectoire dans le continuum. Tant qu'il n'y a pas recombinaison, à chaque période d'oscillation la densité du POE au voisinage de l'ion s'amointrit et, par extension, également la probabilité de recombinaison de l'électron avec l'ion parent en  $x = 0$ .

Nous retrouvons les deux familles de trajectoires différenciées avec le modèle semi-classique, « courtes » et « longues », qui conduisent à la même énergie de photon et convergent dans la coupure. Le modèle de Lewenstein permet également de déterminer une expression de l'énergie de coupure :

$$(\hbar\omega)^{max} = f \left( \frac{I_p}{U_p} \right) + 3.17U_p \quad (1.26)$$

avec  $f$  un facteur compris entre 1.32 et 1.20 lorsque  $I_p/U_p$  varie de 1 à 4.

Finalement, les résultats des modèles semi-classique et quantique sont en accord : la partie réelle des instants d'ionisation et de recombinaison issue du modèle de Lewenstein est très proche de celle calculée par le modèle semi-classique. L'intégrale de l'expression 1.22 se réduit à deux trajectoires :

$$x_q \approx \left| x_q^1 \right| e^{i\phi_q^1} + \left| x_q^2 \right| e^{i\phi_q^2} \quad (1.27)$$

La phase  $\phi_q^i$  associée à chacune de ces trajectoires  $i$  dépend de l'intensité du laser :

$$\phi_q^i \approx \frac{S_q^i}{\hbar} \approx -\frac{U_p(t_r - t_i)}{\hbar} = -\alpha_q^i I_L \quad (1.28)$$

L'expression 1.28 révèle l'évolution quasi-linéaire de la phase du dipôle. La durée d'excursion dans le continuum ( $t_r - t_i$ ) des trajectoires longues étant plus élevée que pour les trajectoires courtes,  $\alpha_q^i$  l'est également. La phase des harmoniques issues de trajectoires longues est alors plus sensible à l'intensité laser, ce qui induira une divergence et une dérive de fréquence plus importantes. Alors, généralement, les trajectoires courtes seront utilisées pour les expériences. Notons que les trajectoires convergent lorsque l'ordre harmonique  $q$  augmente (soit l'énergie de photon émis). Il en va de même pour les valeurs de  $\alpha_q^i$  (Varjú et al., 2005). Alors, à l'énergie de coupure les propriétés de la phase des harmoniques générées convergent ; le type de trajectoire n'importe plus.

### 1.1.2 Réponse macroscopique

Jusqu'à ce point, nous avons seulement traité l'émission harmonique d'un unique émetteur. Dans le cas de l'émission d'un milieu macroscopique, les propriétés spatio-temporelles des harmoniques dépendent également des variations du moment dipolaire dans les trois dimensions du milieu non-linéaire de génération. Nous considérons dans cette partie le cas d'un gaz atomique.

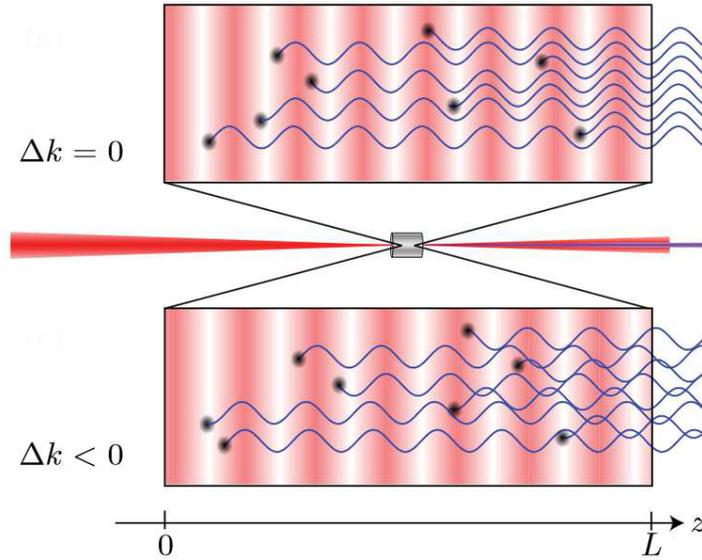


FIGURE 1.5 – **Émission harmonique avec et sans accord de phase.** Illustration avec la seconde harmonique prise pour exemple. Les parties rosées correspondent aux oscillations de la polarisation non-linéaire. D'après (Heyl, Christoph, 2014).

#### Accord de phase

Comme illustré à la figure 1.5 avec l'exemple de la seconde harmonique, les différentes contributions doivent être en phase pour obtenir une émission efficace du rayonnement XUV. Le désaccord de phase doit alors être minimisé. Nous le définissons tel que :

$$\Delta \vec{k} = q \vec{k}_0 - \vec{k}_q \quad (1.29)$$

avec  $\vec{k}_0$  le vecteur d'onde du laser IR et  $\vec{k}_q$  celui de l'harmonique d'ordre  $q$  générée dans le milieu.  $q \vec{k}_0$  correspond au vecteur d'onde de la polarisation non-linéaire d'ordre  $q$ , qui est la source de l'émission de l'harmonique  $q$ . Une décomposition du désaccord de phase en quatre contributions est proposée par (Balcou et al., 1997 ; Heyl et al., 2016) :

$$\Delta \vec{k} = \Delta \vec{k}_g + \Delta \vec{k}_d + \Delta \vec{k}_n + \Delta \vec{k}_p \quad (1.30)$$

La première contribution ( $\Delta\vec{k}_g$ ) est issue de la focalisation des champs XUV (rayonnement harmonique) et IR (impulsion de génération) ; elle correspond à la différence des phases de Gouy. Elle dépend du système optique focalisant (ouverture numérique) et est définie telle que :

$$\Delta\vec{k}_g \approx -\frac{q}{z_r} \vec{u}_z \quad (1.31)$$

avec  $z_r$  la longueur de Rayleigh et  $\vec{u}_z$  l'axe de propagation du laser fondamental.

La deuxième contribution ( $\Delta\vec{k}_d$ ) est liée à la phase du moment dipolaire  $\phi_q^i$  définie telle que :

$$\Delta\vec{k}_d \approx -\alpha_q^i \vec{\nabla} I_L, \quad \alpha_q^i > 0 \quad (1.32)$$

Comme évoqué précédemment, cette contribution dépend du type de trajectoire  $i$ , de l'ordre harmonique  $q$  ainsi que de l'intensité du laser  $I_L$  qui varie dans l'espace. En particulier,  $\Delta\vec{k}_d$  change de signe au niveau du point focal : l'intensité augmentant avant la focalisation,  $\|\Delta\vec{k}_d\| < 0$  et l'intensité diminuant après la focalisation,  $\|\Delta\vec{k}_d\| > 0$ . Lorsque l'accord de phase est dominé par ces deux premiers termes, il permet d'isoler la contribution d'un type de trajectoires. Les trajectoires longues sont favorisées dans le cas où le jet de gaz est placé avant le foyer, et les trajectoires courtes sont favorisées lorsque le jet de gaz est placé après le foyer (Salières et al., 1995 ; Antoine et al., 1996 ; Balcou et al., 1997).

Les deux derniers termes rendent compte de la dispersion du milieu de génération :  $\Delta\vec{k}_n$  est associée aux atomes neutres et  $\Delta\vec{k}_p$  est associée au plasma formé par les électrons libres résultant de l'ionisation du gaz.

$$\Delta\vec{k}_n = \frac{q\omega_0}{c}(n_0 - n_q)\vec{u}_z \quad (1.33)$$

$$\Delta\vec{k}_p = \frac{q\omega_0}{c}(n_0^p - n_q^p)\vec{u}_z \quad (1.34)$$

avec  $n_0$  et  $n_q$  les indices de réfraction du gaz, et  $n_0^p$  et  $n_q^p$  les indices de réfraction du plasma, aux fréquences  $\omega_0$  et  $q\omega_0$  respectivement. Les valeurs des indices de réfraction dépendent des fréquences considérées, de la densité du milieu de génération et du taux de génération, lui-même relié à l'intensité laser  $I_L$ .

Pour optimiser l'accord de phase et ainsi l'efficacité de génération, plusieurs paramètres peuvent être variés :

- la pression de gaz, influant sur la densité donc sur  $\Delta\vec{k}_n$  et  $\Delta\vec{k}_p$  (Constant et al., 1999)
- l'intensité laser  $I_L$ , influant sur  $\Delta\vec{k}_d$ ,  $\Delta\vec{k}_n$  et  $\Delta\vec{k}_p$
- l'ouverture numérique, influant sur  $\Delta\vec{k}_g$  et  $\Delta\vec{k}_d$

## 1.1. Génération d'harmoniques d'ordre élevé

---

- la position relative entre gaz et foyer laser, influent sur  $\Delta\vec{k}_d$  et favorisant une famille de trajectoires (Balcou et al., 1997 ; Salières et al., 1995). En pratique, nous cherchons à sélectionner les trajectoires courtes.

Le désaccord de phase permet de déterminer une longueur de cohérence sur laquelle le rayonnement harmonique peut se construire efficacement :

$$L_{coh} = \frac{\pi}{\|\Delta\vec{k}\|} \quad (1.35)$$

### Efficacité de conversion

Afin d'évaluer l'efficacité de conversion (Constant et al., 1999), la longueur de cohérence doit être comparée aux autres longueurs caractéristiques de l'interaction :

- longueur du milieu de génération  $L_m$
- la longueur d'absorption du milieu :  $L_{abs} = 1/\sigma_q\rho$ , avec  $\sigma_q$  la section efficace d'absorption d'énergie  $q\hbar\omega_0$  et  $\rho$  la densité du gaz

L'émission est maximale lorsque le facteur limitant est l'absorption car la réabsorption mène à une saturation de l'émission harmonique indépendante de la pression. Les conditions d'optimisation permettant d'atteindre au moins la moitié de la valeur de saturation maximale (Constant et al., 1999) s'écrivent :

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

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

### 1.1.3 Structure temporelle de l'émission harmonique

Le rayonnement XUV obtenu par GHOE est composé des harmoniques impaires du laser fondamental. Sous réserve d'une certaine relation de phase entre les harmoniques, ce rayonnement est le support d'impulsions attosecondes (Farkas et Tóth, 1992 ; Harris et al., 1993).

Considérons l'impulsion de génération comme étant infiniment longue. Les  $n$  harmoniques, d'amplitude  $A_q$  et de phase  $\phi_q$  spectrales, qui composent le spectre associé, sont alors monochromatiques. Ainsi, le profil temporel de l'émission s'écrit :

$$\mathcal{I}(t) = \left| \sum_{q=1}^n A_n e^{-iq\omega_0 t + i\phi_q} \right|^2 \quad (1.38)$$

Dans le cas où la phase spectrale est constante pour toutes les harmoniques, la durée de l'impulsion est définie par la largeur de son spectre. L'impulsion est dite « limitée

par transformée de Fourier ». Ce cas est représenté à la figure 1.6, avec une enveloppe de largeur d'environ 10 fs. Une impulsion associée à un spectre de largeur  $N$  composé de bandes harmoniques  $q$  centrées sur  $q\omega_0$  et de largeur  $\delta\omega$ , est le support d'un train de largeur temporelle de  $\sim 1/\delta\omega$  dont les impulsions ont des durées de  $\sim 1/N$ .

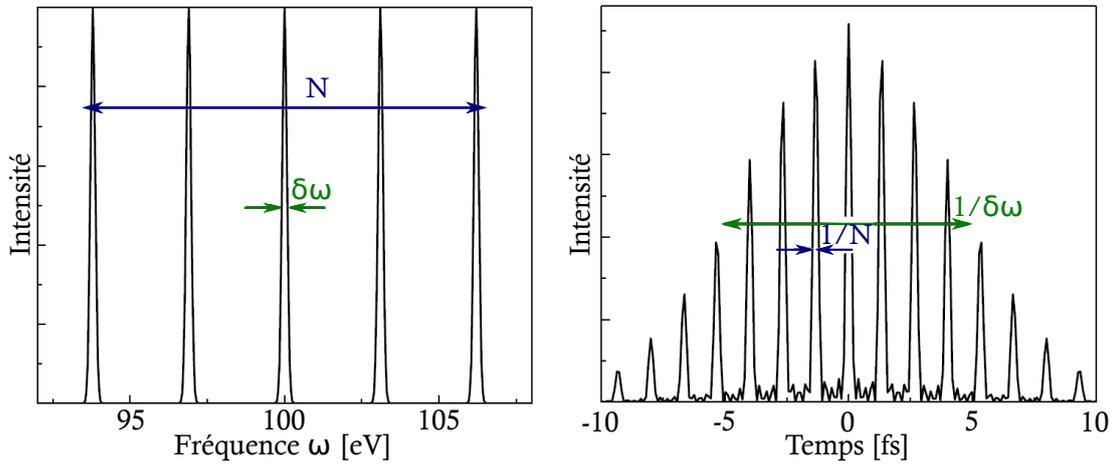


FIGURE 1.6 – **Structure temporelle d'un peigne harmonique limité par transformée de Fourier.** D'après (Mairesse et Quéré, 2005).

Par propriété de la transformée de Fourier, une phase spectrale linéaire ne ferait que traduire le profil temporel de l'impulsion limitée par Fourier, de la quantité  $t_e = \partial\phi_q/\partial\omega$ .  $t_e$  correspond au temps d'émission. Étant associées à différentes durées d'excursion dans le continuum, les harmoniques ne sont pas émises au même moment.  $t_e(\omega_q)$  est alors le retard de groupe associé à la fréquence  $\omega_q$ . (Mairesse et al., 2003) ont montré qu'il est égal à la partie réelle de l'instant de recombinaison de la trajectoire associée.

Un comportement non-linéaire de  $\phi_q$  allonge la durée d'impulsion. Ainsi une dépendance spectrale quadratique induit une dispersion du retard de groupe (GDD *Group Delay Dispersion*) qui correspond dans le domaine temporel à une dérive de fréquence (*chirp*). La variation linéaire dans le plateau des instants de recombinaison  $t_r$  avec  $\omega_q$  en Fig.1.4 correspond ainsi à un chirp attoseconde ou atto-chirp (Mairesse et al., 2003 ; Kazamias et Balcou, 2004). Dans la situation extrême d'une phase spectrale aléatoire, le rayonnement est continu.

#### 1.1.4 Photoionisation d'un atome par la source harmonique

Une impulsion obtenue par le phénomène de GHOE a une intensité qui est de cinq à six ordres de grandeur plus faible que celle de l'impulsion IR fondamentale (Constant et al., 1999), limitant le type de transition accessible à 1-photon, sauf cas

## 1.1. Génération d'harmoniques d'ordre élevé

particulier d'une refocalisation très forte. Le spectre de l'impulsion s'étend sur des énergies suffisamment élevées pour que la majorité des ordres harmoniques  $n$  qu'il comporte permettent l'ionisation directe du système d'intérêt de potentiel d'ionisation  $I_p$ . Sous la condition  $n\hbar\omega > I_p$ , des électrons sont émis avec une énergie cinétique telle que :

$$E_n = n\hbar\omega_0 - I_p \quad (1.39)$$

avec  $\omega_0$  la pulsation du laser IR de génération.

Notons  $n_0$  le premier ordre, impair, qui permet d'avoir une énergie de photon supérieure au potentiel d'ionisation. Pour un laser de génération de 800 nm, le tableau 1.2 indique cet ordre ainsi que l'énergie cinétique  $E_c^{n_0}$  des électrons émis suite à l'absorption du photon  $n_0\hbar\omega$ .

Gaz	$I_p$ [eV]	$n_0$	$E_c^{n_0}$ [eV]
He	24.58	17	1.82
Ne	21.56	15	1.74
Ar	15.76	11	1.32
Kr	14.00	11	3.08
Xe	12.12	9	1.86

TABLEAU 1.2 – Potentiel d'ionisation  $I_p$  des gaz rares, premier ordre harmonique  $n_0$  qui permet l'ionisation à 1-photon et énergie cinétique des électrons émis  $E_c^{n_0}$  associée, pour un laser de génération de 800 nm

La probabilité d'absorption d'un photon dépend à la fois de son énergie et du système photoionisé. La section efficace d'absorption  $\sigma$  permet de l'évaluer. Cette grandeur est représentée à la figure 1.7 pour les gaz rares. Elle rend compte de la structure électronique du système. Nous pouvons observer notamment sur cette figure :

- Pour le xénon, l'augmentation de la section efficace à partir de 65 eV est la signature d'effets multi-électroniques associés à l'émission des électrons de la couche interne 4d, usuellement appelée « résonance géante ».
- Pour le krypton, la marche au niveau de 90 eV marque le seuil d'absorption de la couche 3d.
- Pour l'argon, le néon, et l'hélium, les points singuliers à l'évolution globale des sections efficaces aux énergies respectives 25 eV, 45 eV, et 60 eV, sont dus à des résonances d'auto-ionisation, respectivement 3s4p, 2s3p, 2s2p, dont la largeur est trop fine pour être davantage résolue sur ce graphique.

- Pour l'argon, le puits observé entre 40 eV et 60 eV correspond au minimum de Cooper associé à la couche 3p (Cooper, 1962).

Les hautes énergies de photons du rayonnement XUV permettent alors d'extraire des informations sur la structure électronique des espèces avec lesquelles il interagit. Les énergies sont telles que la photoionisation peut être initiée depuis des états électroniques de cœur. Cette source harmonique est aussi intéressante par la durée d'impulsion qui rend possible l'étude de dynamiques à l'échelle attoseconde, en faisant des expériences de type pompe-sonde. De plus, la structure spectrale de cette source en harmoniques mutuellement cohérentes permet de réaliser des expériences d'interférences de POE, telles que celles qui font l'objet de cette thèse.

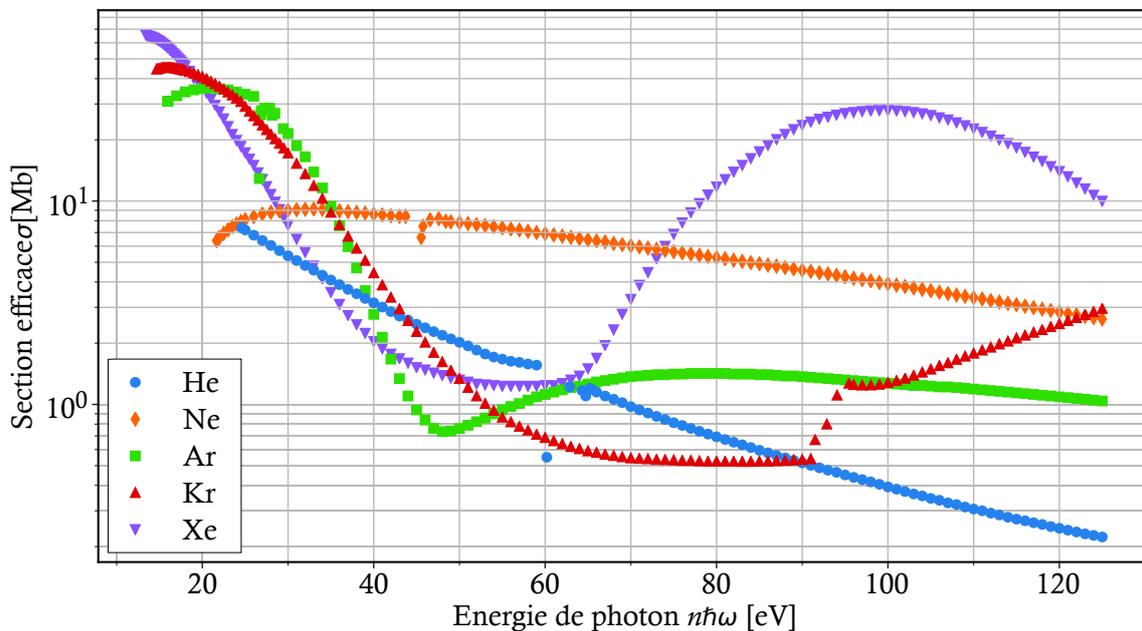


FIGURE 1.7 – *Sections efficaces de photoionisation des gaz rares.* Adapté de (Samson et Stolte, 2002).

## 1.2 Dynamique de photoionisation

Dans cette section, nous décrivons le processus de photoionisation selon les deux étapes suivantes :

- ① Transition électronique vers un état du continuum induite par l'interaction de l'espèce avec un ou plusieurs photon(s)
- ② Diffusion sur le potentiel ionique du POE créé

La dynamique de photoionisation a dans un premier temps été décrite au premier ordre par des délais temporels ou « délais d'ionisation », avant que des dynamiques plus complexes induites près des résonances ne puissent être caractérisées. Le délai

d'ionisation a été tout d'abord associé au phénomène de diffusion [2] qui rend compte de l'action du potentiel ionique sur la propagation d'un POE émis (Wigner, 1955). Il a été ensuite observé que le délai d'ionisation pouvait être impacté par le type de transition électronique [1] menant à l'émission du POE. Nous décrirons le cas particulier de la transition à 2-photons dont l'un des photons est résonant avec un état électronique du système. La résonance introduit un délai supplémentaire à celui associé à la diffusion. La figure 1.8 représente ces contributions au délai d'ionisation. La diffusion est caractérisée par un déphasage  $\eta$  entre le POE émis et un POE libre. Ces deux POE sont détectés avec un délai  $\tau_w$ , le délai de diffusion. Le passage par une résonance lors d'une transition est caractérisée par un déphasage  $\Phi_R$  entre le POE associé à la transition résonante et celui associé à une transition non-résonante. Ces deux POE sont détectés à un délai  $\tau_{tra}$ , le délai de transition. Le délai total d'ionisation peut ainsi être décomposé entre un délai de transition et un délai de diffusion, que nous allons successivement étudier dans les deux prochaines sections.

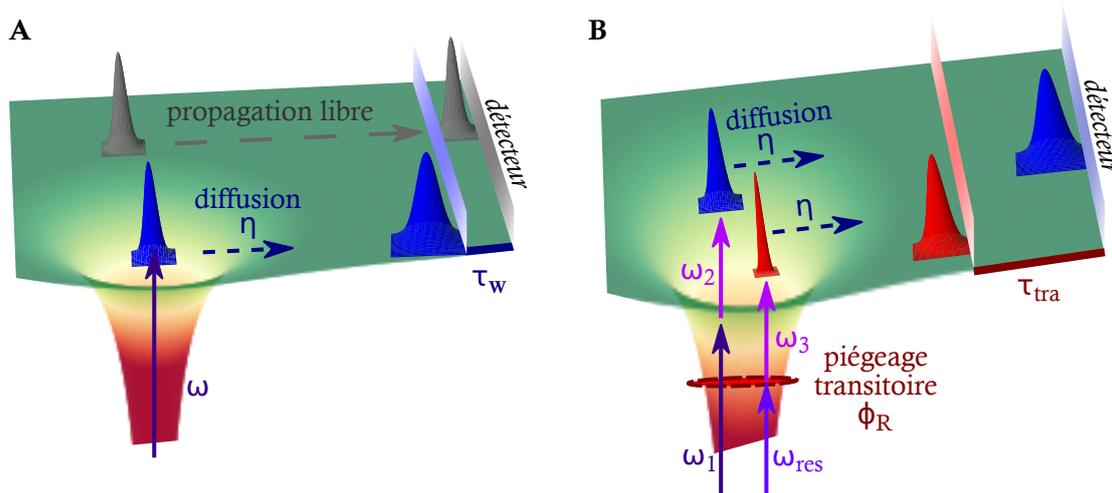


FIGURE 1.8 – **Délai d'ionisation.** **A** : Propagation de deux POE de même énergie. Diffusion d'un POE (en bleu) émis suite à l'absorption d'un photon  $\hbar\omega$ . Déphasage  $\eta$  entre ce POE et un POE libre (en gris). Détection de ces POE avec un délai  $\tau_w$ . **B** : Comparaison de transitions à 2-photons non-résonante ( $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$ ) et résonante ( $\hbar\omega_{res} + \hbar\omega_3$ ) menant au même état du continuum. Piégeage transitoire de l'électron réalisant la transition résonante qui introduit un déphasage  $\Phi_R$  entre le POE associé à la transition non-résonante (en bleu) et résonante (en rouge). Détection de ces POE avec un délai  $\tau_{tra}$ .

### 1.2.1 Diffusion du POE sur le potentiel ionique : délai de diffusion

L'étude de la dynamique de diffusion se fait à travers la mesure de la phase de diffusion associée aux POE formés lors de ce processus. En posant l'équation de Schrödinger dépendante du temps, nous allons expliciter en quoi cette phase est structurée par la dynamique. Une résolution complète est proposée par Friedrich

(1991), dont les notations sont reprises dans ce manuscrit. Nous considérons une description en superposition d'ondes monochromatiques pour le POE qui diffuse dans le continuum :

$$\Psi(t, r) = \int_0^{+\infty} a(E)\psi(E, r)e^{-iEt/\hbar} dE \quad (1.40)$$

avec  $a(E)$  l'amplitude associée à l'énergie  $E$ ,  $E > 0$ .

### Position du problème

Nous traitons le cas d'un POE soumis à l'influence d'un potentiel  $V$  stationnaire, atomique ou moléculaire, et central où l'interaction est régie uniquement par la distance  $r$  qui sépare le POE du centre diffusant. La fonction d'onde  $\Psi$ , de coordonnées sphériques  $(r, \theta, \phi)$  définies dans le référentiel du centre de masse du système (POE + centre diffusant) assimilé dans notre cas au cœur ionique, est solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right] \Psi(t, r, \theta, \phi) \quad (1.41)$$

Le POE est alors décrit par les états  $\psi^E(r, \theta, \phi)$ , solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\underbrace{[\widehat{H}_0 + V]}_{\widehat{H}} \psi^E(r, \theta, \phi) = E \psi^E(r, \theta, \phi) \quad (1.42)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right] \psi^E(r, \theta, \phi) = E \psi^E(r, \theta, \phi) \quad (1.43)$$

avec  $\mu$  la masse réduite du système, proche de la masse de l'électron dans notre cas. Le Laplacien peut s'exprimer en fonction de l'opérateur moment angulaire  $\widehat{L}^2$  tel que :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\widehat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \quad (1.44)$$

avec le moment angulaire :

$$\widehat{L}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (1.45)$$

L'équation aux valeurs propres (1.43) peut alors se réécrire de façon à séparer les dépendances radiale et angulaire :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \widehat{L}^2 + V(r) \right] \psi^E(r, \theta, \phi) = E \psi^E(r, \theta, \phi) \quad (1.46)$$

## 1.2. Dynamique de photoionisation

---

Cette expression révèle que toute la dépendance angulaire est comprise dans le terme en  $\widehat{L}^2$ , qui commute avec  $\widehat{H}$  et avec  $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ . Les solutions de l'équation 1.46 sont alors des fonctions propres communes aux observables  $\widehat{H}$ ,  $\widehat{L}^2$ , et  $\widehat{L}_z$  :

$$\psi_{l,m}^E(r, \theta, \phi) = R(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.47)$$

avec  $Y_l^m(\theta, \phi)$  les harmoniques sphériques, associées aux ondes partielles  $\psi_{l,m}$ .  
Finalement, l'équation de Schrödinger peut se mettre sous une forme radiale :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (1.48)$$

La méthode de résolution de l'équation de Schrödinger radiale (1.48) s'adapte au type de potentiel  $V(r)$  considéré. Nous considérerons par la suite les cas  $V(r) = 0$  et  $V(r)$  correspondant à un potentiel de courte portée.

### Ondes sphériques libres

Nous décrivons tout d'abord le cas à grand distance du centre diffusant  $r$ , hors de l'influence du potentiel atomique/moléculaire ( $V(r) = 0$ ). Les solutions de l'équation (1.46) correspondent alors aux ondes sphériques libres, valeurs propres de l'hamiltonien  $\widehat{H}_0$  :  $\psi_0(r, \theta, \psi) = R_0(r) Y_l^m(\theta, \psi)$ .

Nous pouvons montrer que les solutions sont de la forme :

$$\psi_{k,l,m}^{(0)}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} j_l(kr) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.49)$$

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

$$\begin{aligned} \widehat{H}_0 \psi_{k,l,m}^{(0)}(r, \theta, \phi) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \psi_{k,l,m}^{(0)}(r, \theta, \phi) \\ \widehat{L}^2 \psi_{k,l,m}^{(0)}(r, \theta, \phi) &= l(l+1)\hbar^2 \psi_{k,l,m}^{(0)}(r, \theta, \phi) \\ \widehat{L}_z \psi_{k,l,m}^{(0)}(r, \theta, \phi) &= m\hbar \psi_{k,l,m}^{(0)}(r, \theta, \phi) \end{aligned}$$

avec  $j_l$  une fonction de Bessel sphérique définie par :

$$j_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho} \quad (1.50)$$

Ainsi le comportement asymptotique, à longue distance du centre diffusant, de la fonction d'onde se décrit par des fonctions de Bessel sphériques.

Nous pouvons montrer que :

$$\psi_{k,l,m}^{(0)}(r \rightarrow +\infty, \theta, \phi) \sim \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} Y_l^m(\theta, \phi) \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} \quad (1.51)$$

Ecrivons la forme complexe de la fonction afin d'interpréter son expression sous forme d'ondes :

$$\psi_{k,l,m}^{(0)}(r \rightarrow +\infty, \theta, \phi) \sim -\sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} Y_l^m(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr} e^{il\pi/2} - e^{ikr} e^{-il\pi/2}}{2ikr} \quad (1.52)$$

Alors, dans le cas où la distance au centre diffusant tend vers l'infini, la fonction d'onde  $\psi_{k,l,m}^{(0)}$  est la superposition d'une onde sphérique entrante ( $e^{-ikr}/r$ ) et d'une onde sphérique sortante ( $e^{+ikr}/r$ ), de phase relative  $l\pi$  indépendante de l'énergie.

### Ondes partielles

A présent, nous traitons le cas où l'influence du potentiel ne peut plus être négligée. Le potentiel est considéré à courte portée. Nous faisons l'hypothèse qu'à faible  $r$  l'influence du potentiel décroît plus vite que  $\propto 1/r$ . Un traitement complet du cas Coulombien, où le potentiel est ressenti même pour un  $r$  qui tend vers l'infini, est proposé par (Friedrich, 1991).

Injectons  $R(r) = \frac{1}{r} u(r)$  à la forme radiale de l'équation de Schrödinger (Eq. 1.48) :

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r)\right]u(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} u(r) \quad (1.53)$$

avec la condition initiale  $u(r=0) = 0$ .

A grande distance  $r$ ,  $V(r)$  ainsi que le terme en  $\propto 1/r^2$  sont négligeables, l'expression (1.53) se simplifie alors :

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + k^2 u(r) \simeq 0 \quad (1.54)$$

La solution générale de cette équation est de la forme :

$$u(r \rightarrow +\infty) \sim a_1 \cos(kr) + a_2 \sin(kr) \quad (1.55)$$

De plus, le potentiel  $V$  étant réel, il existe des solutions  $u$  réelles et normalisées sur  $\mathbb{R}$ .

Les solutions réelles de Eq. 1.53 sont alors :

$$u(r \rightarrow +\infty) \sim \sqrt{a_1^2 + a_2^2} (\sin \beta_n \cos(kr) + \cos \beta_l \sin(kr)) \quad (1.56)$$

avec

$$\begin{cases} \sin \beta_l &= \frac{a_1}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2}} \\ \cos \beta_l &= \frac{a_2}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2}} \end{cases}$$

soit :

$$u(r \rightarrow +\infty) \sim \sin(kr - \beta_l) \quad (1.57)$$

## 1.2. Dynamique de photoionisation

avec  $\beta_l$  une phase de diffusion, déterminée par continuité de la solution de Eq. 1.53. Pour un potentiel  $V$  identiquement nul (cas à grande distance), la phase vaut  $l\pi/2$ . Cette valeur peut être prise comme référence en introduisant la grandeur  $\eta_{E,l}$  :

$$u(r \rightarrow +\infty) \sim \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \eta_{E,l}\right) \quad (1.58)$$

$\eta_{E,l}$  est un déphasage qui dépend de  $l$  et de  $k$ , soit du moment angulaire et de l'énergie.

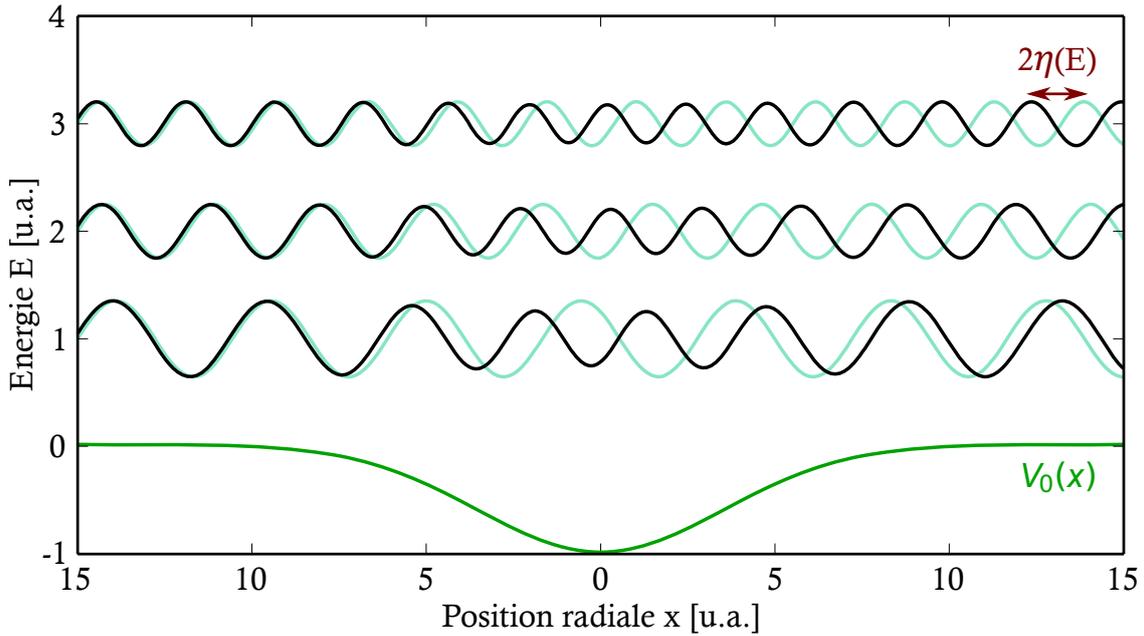


FIGURE 1.9 – **Diffusion d'un POE sur un potentiel attracteur  $V_0(\mathbf{x})$ .** Solutions réelles à la TDSE obtenues avec l'approximation BKW (en noir), comparées aux états de l'électron libre (en bleu) pour trois énergies ( $E=1, 2$  et  $3$  u.a.). Déphasage des POE de  $2\eta(E)$ . Adapté de (Dahlström et al., 2013).

Finalement, la forme asymptotique de l'onde partielle  $\psi_{k,l,m}$  s'obtient en injectant la forme de la solution Eq. 1.57 dans l'expression générale de la fonction d'onde puis en multipliant par  $e^{i\eta_{E,l}}$  :

$$\psi_{k,l,m}(r \rightarrow +\infty, \theta, \phi) \sim \underbrace{-Y_l^m(\theta, \phi)}_{\text{harmonique sphérique}} \frac{\overbrace{e^{-ikr} e^{il\pi/2}}^{\text{onde incidente, libre}} \overbrace{-e^{ikr} e^{-il\pi/2} e^{2i\eta_{E,l}}}^{\text{onde sortante, diffusée}}}{2ikr} \quad (1.59)$$

Pour une distance au centre diffusant tendant vers l'infini, l'onde partielle peut alors s'interpréter comme la superposition de deux ondes sphériques :

- Le terme en  $e^{-ikr}/r$  décrit une particule libre, l'onde incidente sur le potentiel central.

- Le terme en  $e^{+ikr}/r$  décrit l'onde sortante, déphasée de l'onde incidente de la quantité :  $l\pi + 2\eta_{E,l}$ . L'onde sortante correspond à la partie de l'onde entrante ayant diffusée sur le potentiel  $V$ .

L'effet du potentiel central sur la propagation d'une onde sortante se traduit alors par une phase accumulée  $2\eta_{E,l}$ , définie relativement à la phase associée au cas libre ( $V = 0$ )

Afin de se faire une intuition sur la dépendance spectrale de la diffusion, quantifiée par  $\eta_{E,l}$ , du POE sortante nous faisons l'approximation semi-classique de Brillouin-Kramers-Wentzel (BKW). Dans ce cas, l'effet du potentiel  $V(r)$  est suffisamment faible pour considérer une variation lente de la quantité de mouvement locale de l'électron,  $p(r) = \hbar \frac{\partial \psi}{\partial r}$ . L'approximation de BKW permet alors d'obtenir la simplification suivante de l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e[E - V(r)]} \quad (1.60)$$

Les solutions sont de la forme :

$$\psi_{k,l,m} \propto \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \exp\left\{ \pm \frac{i}{\hbar} \int_{r_0}^r dr' p(r') \right\} \quad (1.61)$$

avec  $r_0$  la position initiale de l'électron. La solution positive décrit le cas d'une onde incidente sur le potentiel, et la solution négative celui d'une onde sortante. Les solutions déterminées pour trois énergies de photoélectrons émis du centre diffusant sont représentées à la figure 1.9.

De façon globale, le déphasage  $2\eta_{E,l}$  rend compte de tout le processus de diffusion, notamment il permet de déterminer la section efficace de diffusion d'un atome pour l'orbitale  $l$  (Cohen-Tannoudji et al., 1973).

### Délai de diffusion

Voyons à présent l'interprétation en terme de délai de la quantité de phase  $\eta_{E,l}$ . Soient deux POE, décrits par des ondes sphériques : l'un est soumis au potentiel ionique  $V(r)$ , l'autre est libre. D'après la résolution de l'équation de Schrödinger présentée dans la section précédente, au cours de leur propagation, les deux ondes se déphasent d'une quantité dépendante de l'énergie,  $2\eta_{E,l}$ . Dans le processus de photoionisation, le POE est émis au niveau de l'ion soit du centre diffusant ( $r_0 = 0$ ). Alors, il s'échappe du potentiel ionique  $V(r)$  en n'en parcourant que la moitié. La distance radiale  $r$  varie de 0 à  $+\infty$  dans ce cas, et non de  $-\infty$  à  $+\infty$ . La phase accumulée par le POE créé par photoionisation, décrite comme une « demi-diffusion », est alors  $\eta_{E,l}$ . Le délai de groupe associé est « le délai de diffusion » :

$$\tau_W = \hbar \frac{d\eta_{E,l}}{dE} \quad (1.62)$$

Cette quantité est aussi évoquée sous le nom de « délai de Wigner », en référence à ses travaux qui ont mis en évidence le lien entre la phase de diffusion et le délai de diffusion dans le cas général de la diffusion d'un électron sur tout le potentiel ionique de  $-\infty$  à  $+\infty$ . Le délai défini ici correspond à la moitié de celui introduit par Wigner en 1955 (Wigner, 1955). Notons que ce délai est aussi parfois désigné comme le délai d'Eisenbud-Wigner-Smith, pour prendre en compte les travaux reliés d'Eisenbud (Eisenbud, 1948) et Smith (Smith, 1960).

La dynamique de diffusion ne peut être décrite par le délai de diffusion (Eq. 1.62) que sous certaines conditions. En effet, cette dérivation spectrale n'a un sens temporel que dans le cas où :

- la section efficace est relativement constante sur la gamme d'énergie étudiée, ce qui est en particulier faux au niveau de résonances;
- une seule composante orbitale  $l$  décrit le POE (ou une composante dominante), le déphasage  $\eta_{E,l}$  étant fonction du moment angulaire orbital. Ceci met en lumière l'importance des transitions électroniques dans la dynamique de diffusion ultérieure : elles structurent le POE émis.

Dans le cas d'une transition non-résonante, le délai de diffusion peut être utilisé pour décrire toute la dynamique de diffusion. Il peut être évalué en se plaçant dans le 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 ( $v_e(E) = \sqrt{m_e/2E}$ ). L'ordre de grandeur de ce délai pour un électron d'énergie cinétique  $E$  de 1 eV est de la centaine d'attoseconde.

Dans le cas d'une transition résonante, la section efficace et la phase de diffusion ont une évolution rapide. Dans ce cas, la dynamique de diffusion ne peut se restreindre à un délai de diffusion car le profil temporel du POE est alors fortement modifié.

### 1.2.2 Transition électronique à 2-photons : délai de transition

Les transitions électroniques à plusieurs photons ne sont pas instantanées et les délais associés peuvent être importants lorsqu'un des photons absorbés est résonnant avec une transition vers un état électronique excité du système ionisé. Le POE émis est alors structuré par la résonance. Nous décrivons dans ce qui suit le cas de la transition à 2-photons. Ce processus est essentiel dans la spectroscopie attoseconde. En effet, les techniques les plus répandues, le *streaking* (adapté aux impulsions XUV isolées) et le RABBIT (adapté aux trains d'impulsions), font intervenir des transitions à 2-photons XUV et IR.

Comme présenté dans (Vacher et al., 2017), nous introduisons la définition formelle du délai de transition à partir de la théorie des perturbations du second ordre. Une transition électronique à 2-photons est caractérisée par son amplitude de pro-

babilité  $\mathcal{M}^{(2)}(E)$ . A cette grandeur complexe est associée la phase  $\phi_{tra}$ . Enfin, de cette dernière nous pouvons définir un délai de groupe  $\tau_{tra}$  que nous appelons « délai de transition ».

### Application de la théorie des perturbations du second ordre pour des champs monochromatiques

Considérons le cas d'une photoionisation à 2-photons avec un photon XUV ( $\hbar\Omega = n\hbar\omega_0$ ), d'une source obtenue par GHOE à partir d'un champ IR de pulsation  $\omega_0$ , et un photon IR ( $\hbar\omega_0$ ). L'interaction d'un atome/molécule avec les deux photons induit des transitions où au moins le photon XUV est absorbé, étant le plus énergétique, et l'autre photon est soit absorbé, soit émis. L'énergie cinétique du photoélectron  $E$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$E = E_{ini} + \hbar\Omega \pm \hbar\omega_0 > 0 \quad (1.63)$$

avec  $E_{ini}$  l'énergie de l'état lié initial, l'origine étant fixée au seuil d'ionisation.

La théorie des perturbations du second ordre exprime l'amplitude associée à une telle transition, d'un état initial  $|\psi_{ini}\rangle$  vers un état final donné  $|\psi_{E,fin}\rangle$ , comme l'élément de matrice :

$$M^{(2)}(\Omega, \pm\omega_0) = \langle \psi_{E,fin} | \hat{T}(\Omega, \pm\omega_0) | \psi_{ini} \rangle \quad (1.64)$$

qui implique l'opérateur de transition :

$$\hat{T}(\Omega, \pm\omega_0) = [(\vec{\epsilon}_{\omega_0} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{G}(\Omega)(\vec{\epsilon}_{\Omega} \cdot \hat{\mathbf{r}}) + (\vec{\epsilon}_{\Omega} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{G}(\pm\omega_0)(\vec{\epsilon}_{\omega_0} \cdot \hat{\mathbf{r}})] \times \mathcal{E}_{\Omega} e^{i\phi_{\Omega}} \mathcal{E}_{\omega_0} e^{\pm i\phi_{\omega_0}} \quad (1.65)$$

avec  $\mathcal{E}_k$  et  $\phi_k$  l'amplitude et la phase du champ électrique à la pulsation  $k$  ( $k = \Omega, \omega_0$ ),  $\vec{\epsilon}_{\Omega}$  et  $\vec{\epsilon}_{\omega_0}$  les directions de polarisation respectives et  $\hat{G}$  l'opérateur de Green.

L'amplitude de transition  $M^{(2)}(\Omega, \pm\omega_0)$  prend alors en compte les contributions des champs, données par les termes  $\mathcal{E}_k e^{\pm i\phi_k}$ , et celle de l'espèce ionisée, à travers  $\hat{G}$ . En considérant que l'un des photons amène le système au-dessus du seuil d'ionisation, ce dernier peut s'exprimer tel que :

$$\hat{G} = \mathcal{P} \frac{1}{E_{ini} + \hbar\omega - \hat{H}} - i\pi\delta(E_{ini} + \hbar\omega - \hat{H}) \quad (1.66)$$

avec  $\hat{H}$  l'hamiltonien du système en absence de champ et  $\mathcal{P}$  la partie principale de Cauchy.

Chacun des deux termes contribuant à  $\hat{T}(\Omega, \pm\omega_0)$  est généralement attribué à une chronologie appropriée : l'absorption du photon  $\hbar\Omega$  suivie de l'absorption/émission du photon  $\hbar\omega_0$  d'une part; et l'absorption/émission du photon  $\hbar\omega_0$  suivie de l'absorption du photon  $\hbar\Omega$  d'autre part. Ainsi, l'opérateur de transition devient complexe dès que le système peut être ionisé par l'un des photons seuls. Cela ajoute une phase

à  $\hat{T}(\Omega, \pm\omega_0)$ , en plus de la phase  $\phi_\Omega \pm \phi_{\omega_0}$  héritée des champs d'excitation, qui sert de chronomètre externe au processus. La phase de diffusion  $\eta$  du photoélectron contribue également à la phase de l'opérateur de transition lorsque l'état final est décrit par une fonction d'onde de diffusion à valeur complexe. Nous nous concentrons ici sur l'interprétation, dans le domaine temporel, de la contribution de la transition elle-même à la phase accumulée par l'électron dans un canal de photoémission donné. Nous considérons alors des fonctions d'ondes continues à valeur réelle.

### Prise en compte de la durée finie des impulsions

A présent, prenons en compte le fait que les impulsions qui induisent les transitions aient une durée finie. L'amplitude réelle du POE, notée  $\mathcal{M}^{(2)}(E)$ , correspond alors à l'intégration de l'amplitude définie par l'expression 1.64 sur toutes les paires de photons possibles conduisant à l'état final d'énergie  $E$  :

$$\mathcal{M}^{(2)}(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} M^{(2)}(\Omega, \pm\omega_0) d\Omega \quad (1.67)$$

avec la contrainte de conservation de l'énergie  $\pm\omega_0 = (E - E_{ini})/\hbar - \Omega$ .

La phase réelle du POE associée à la transition est alors :

$$\Theta = \arg \mathcal{M}^{(2)}(E) \quad (1.68)$$

Cette phase prend en compte les contributions des impulsions ( $\mathcal{E}_\Omega e^{i\phi_\Omega}$  et  $\mathcal{E}_{\omega_0} e^{i\phi_{\omega_0}}$ ) et de l'espèce ionisée ( $\hat{G}$ ). Il est généralement possible de dissocier les contributions des impulsions lorsque leurs phases spectrales sont constantes, ou lorsqu'une des deux est suffisamment fine spectralement pour l'exclure de l'intégration, tout en supposant que les deux composantes spectrales ne se chevauchent pas. La contribution à  $\Theta$  de l'espèce ionisée peut alors être identifiée :

$$\Phi_{tra} = \Theta - (\phi_\Omega \pm \phi_{\omega_0}) \quad (1.69)$$

Cette quantité qui caractérise l'espèce sondée est appelée la « phase atomique/moléculaire » ou encore la « phase de transition ». On y associe le « délai de transition », défini comme le délai de groupe :

$$\tau_{tra} = \hbar \frac{\partial \Phi_{tra}}{\partial E} \quad (1.70)$$

### Interprétation du délai de transition

Plaçons nous dans le cas d'une transition à 2-photons résonante. Nous considérons un atome/molécule qui présente une résonance à l'énergie ( $E_R \approx E_{ini} + \hbar\Omega$ ). Par simplicité, nous prenons des impulsions monochromatiques et utilisons directement les amplitudes de transition  $M^{(2)}(\Omega, \pm\omega_0)$ . De plus, la résonance est considérée

comme étant suffisamment intense et isolée pour que le canal de transition à travers celle-ci domine toutes les autres contributions à  $M^{(2)}(\Omega, \pm\omega_0)$ , définies à l'expression 1.64. Nous pouvons dans ce cas faire l'approximation suivante :

$$M^{(2)}(\Omega, \pm\omega_0) \simeq \frac{\langle \psi_{E,fin} | \vec{\epsilon}_{\omega_0} \cdot \hat{\mathbf{r}} | \psi_R \rangle \langle \psi_R | \vec{\epsilon}_{\Omega} \cdot \hat{\mathbf{r}} | \psi_{ini} \rangle}{\hbar\Delta\Omega + i\Gamma_R} \times \mathcal{E}_{\omega_0} e^{i\phi_{\omega_0}} \mathcal{E}_{\Omega} e^{i\phi_{\Omega}} \quad (1.71)$$

avec  $\Gamma_R$  la largeur spectrale de la résonance, et  $\hbar\Delta\Omega = E_{ini} + \hbar\Omega - E_R$  l'écart entre l'énergie de photon et celle de la transition résonante. La phase de transition associée dépend seulement de  $\Omega$  :

$$\Phi_{tra} \simeq \arctan\left(\frac{-\Gamma_R}{\hbar\Delta\Omega}\right) \quad (1.72)$$

Lorsque la résonance est parcourue en variant  $\Delta\Omega$ , le délai de groupe défini à l'expression 1.70 devient :

$$\tau_{tra} \simeq \frac{\partial \Phi_{tra}}{\partial \Omega} \quad (1.73)$$

$$\simeq \hbar \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R^2 + (\hbar\Delta\Omega)^2} \quad (1.74)$$

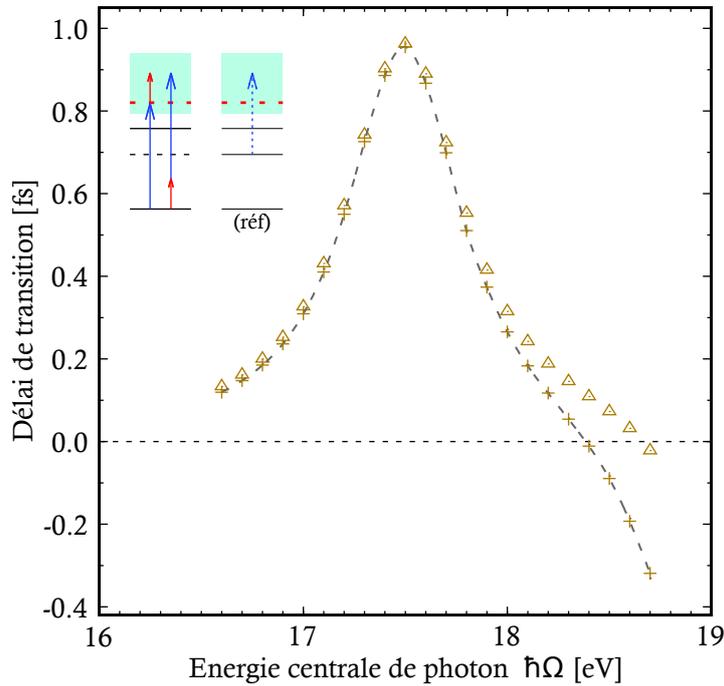


FIGURE 1.10 – **Délai de transition à 2-photons.** Expérience numérique pour un atome modèle ( $\hbar\Omega + \hbar\omega_0 = 22.4$  eV,  $E_{ini} = -15.6$  eV,  $E_R = 1.9$  eV,  $\tau_R = 1.7$  fs). Délai de transition  $\tau_{tra}$  déterminé en prenant en compte les transitions résonante et non-résonante (croix), et en ne prenant en compte que la transition résonante (triangles). D'après (Vacher et al., 2017).

## 1.2. Dynamique de photoionisation

---

Le délai de transition varie ainsi entre 0 (pour large  $\Delta\Omega$ ) et la durée de vie de la résonance  $\tau_R = \hbar\Gamma_R^{-1}$  (pour  $\Delta\Omega = 0$ ). De plus, étant toujours positif, il peut être interprété physiquement comme une *durée* (qui est par essence positive). Finalement, dans le cas particulier d'une transition à 2-photons à travers une résonance, où un unique chemin résonant constitue la contribution majoritaire à l'amplitude de transition, le délai de transition peut être interprété physiquement comme étant la durée de la transition qui suit la chronologie : (1) absorption du photon  $\hbar\Omega$ , (2) le système reste dans la résonance intermédiaire pendant une durée  $\tau_{tra}$  (piégeage transitoire de l'électron), (3) absorption/émission du photon  $\hbar\omega_0$ .

La figure 1.10 présente les résultats d'une expérience numérique de (Vacher et al., 2017). Les deux impulsions utilisées sont synchronisées, ont une durée d'environ 20 fs, et leur phase est nulle de sorte que  $\Phi_{tra} = \Theta$  (Eq. 1.69). Le délai de transition est déterminé dans le cas où les deux chemins possibles sont considérés,  $(\Omega + \omega_0)$  et  $(\omega_0 + \Omega)$ , et dans le cas où seulement le chemin résonant,  $(\Omega + \omega_0)$ , est considéré. Une référence absolue pour 'mesurer' ce délai est fournie par la transition à 1-photon à partir d'un état excité de symétrie adéquate de l'atome vers un état de même énergie finale que la transition à 2-photons (inset de la Fig.1.10).

Le délai de transition est maximum au niveau de la résonance  $\hbar\Omega = E_R - E_{ini} = 17.5$  eV et la valeur atteinte ( $\simeq 1$  fs) est inférieure à la durée de vie de la résonance ( $\tau_R = 1.7$  fs). Cette différence est due aux largeurs des impulsions. En effet, le délai de transition est associé à la phase de l'amplitude réelle de transition  $\mathcal{M}^{(2)}(E)$  (Eq. 1.67), qui est l'intégration de  $M^{(2)}(\Omega, \omega_0)$  (Eq. 1.64) sur la largeur spectrale des impulsions. Dans le cas réel avec des impulsions de largeur spectrale définie, le délai de transition peut alors être borné par la durée d'impulsion. Dans les expériences réalisées au cours de cette thèse, l'atome d'hélium est ionisé à travers des résonances de durée de vie de l'ordre de la nanoseconde, considérée comme infinie devant la durée de l'impulsion IR ( $\hbar\omega_0$ ) d'environ 30 fs. La durée des impulsions limite donc la période pendant laquelle la transition peut se produire, ce qui borne la valeur du délai de transition mesuré.

La figure 1.10 met en évidence les contributions relatives des deux types de chemins : la contribution du chemin non-résonant qui est négligeable au niveau de la résonance, doit être prise en compte lorsque nous nous en écartons. De plus, le délai de transition prend des valeurs négatives lorsque le chemin non-résonant y contribue. Alors, en dehors des résonances, il n'est alors plus pertinent d'interpréter ce délai comme une durée effective de transition.

Finalement,  $\tau_{tra}$  représente le façonnement temporel du POE par la transition multi-photonique. Il dépend de la fréquence des impulsions, pour une énergie finale donnée, et est borné par les durées des impulsions. Enfin, lorsqu'une des impulsions est proche d'une résonance, ce délai peut être interprété comme la durée passée par

le système sur la résonance avant de finaliser sa transition. Ceci illustre bien la relation intime entre le délai de transition à 2-photons et le délai de diffusion *de l'état intermédiaire* (pour un électron qui terminerait sa transition dans cet état), ici caractérisé par la durée de vie de la résonance  $\tau_R$ .

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons introduit les éléments théoriques relatifs aux dynamiques électroniques de la photoionisation et à la source de lumière utilisée pour les sonder.

Le principe de GHOE sur lequel repose la source XUV a été introduit dans un premier temps par un modèle semi-classique puis a été complété par un modèle quantique. Nous avons ensuite présenté les paramètres qui influent sur l'intensité du rayonnement XUV en explicitant les différentes contributions à l'accord de phase. Enfin, après avoir décrit la structure temporelle et spectrale de la source, il a été brièvement évoqué que son caractère ionisant permettait de la considérer comme une sonde des structures électroniques de la matière.

La deuxième partie de ce chapitre s'est concentrée sur l'objet d'étude de cette thèse : les dynamiques électroniques de photoionisation. Le parti pris a été de mettre en avant le délai de photoionisation, grandeur temporelle, pour caractériser ce phénomène. Nous avons dissocié deux contributions : le délai de transition à 2-photons qui décrit le piégeage transitoire de l'électron dans le cas d'une transition résonante intermédiaire, et le délai de diffusion qui décrit l'influence du potentiel ionique sur la propagation du POE émis.

---

# Dispositif expérimental

## Introduction

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont issus de campagnes expérimentales faites sur la ligne SE1 de la plateforme ATTOLab au CEA-Saclay. Cette ligne, associée à la source laser FAB1, a été développée pour effectuer des expériences pompe-sonde ainsi que de l'interférométrie RABBIT (Paul et al., 2001 ; Gruson et al., 2016) pour la caractérisation des impulsions XUV ainsi que des mesures de délais de photoionisation.

Dans cette thèse, les informations sur la dynamique électronique du processus de photoionisation de l'hélium ont été extraites en utilisant deux techniques d'interférométrie de POE, toutes deux réalisées avec le dispositif expérimental présenté à la figure 2.1 qui est constitué des éléments suivants :

- un interféromètre de Mach-Zehnder
- une enceinte de génération du rayonnement XUV
- un système de calibration : spectromètre MBES (*Magnetic Bottle Electron Spectrometer*)
- un système de mesure de la distribution de vitesses des photoélectrons : spectromètre VMIS (*Velocity Map Imaging Spectrometer*)

La source laser, l'interféromètre, ainsi que les deux spectromètres utilisés lors de cette thèse sont présentés dans ce chapitre.



## 2.1 Source laser : FAB1

### Plateforme ATTOLab

La plateforme ATTOLab comporte deux lignes laser FAB (*Femtosecond-Attosecond Beamlines*) à 1 et 10kHz, FAB1 et FAB10 respectivement. Ce système laser, schématisé à la figure 2.2, est basé sur la technique CPA (*Chirped Pulse Amplification* (Strickland et Mourou, 1985)). Il a été conçu par Amplitude Technologies, en partenariat avec le CEA-Saclay au sein du laboratoire commun Impulse. (Golinelli et al., 2017) en fait la description complète. Dans cette section, nous évoquons ses caractéristiques principales.

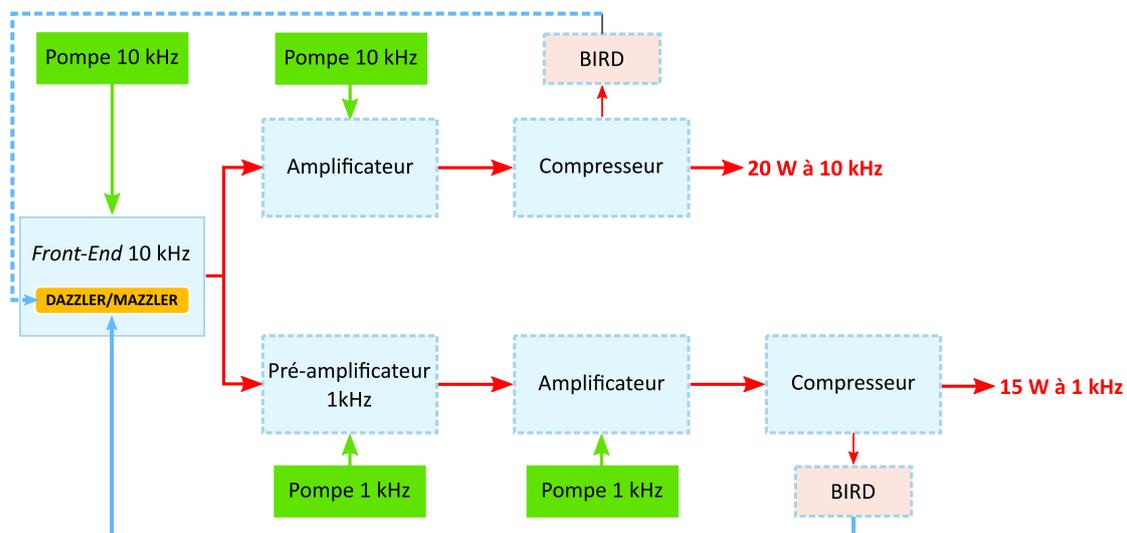


FIGURE 2.2 – **Système laser FAB 1-10 d'ATTOLab.** D'après (Platzer, 2020) et (Golinelli et al., 2017).

Les lignes FAB1 et FAB10 partagent le même *front-end*. Des impulsions stabilisées en CEP (*Carrier-Envelope Phase*) à un taux de répétition de 75 MHz sont générées par un oscillateur (*Femtolaser Rainbow CEP4*). Ensuite, elles passent par un étireur à réseau qui allonge la durée des impulsions à plusieurs centaines de picosecondes. Une fois sorties de l'étireur, les impulsions sont dirigées vers un filtre dispersif acousto-optique programmable (AOPDF) Dazzler. Ce dernier pré-compense la dispersion induite dans le reste de la ligne jusqu'au compresseur, tout en corrigeant les dérives lentes de CEP. Par la suite, les impulsions arrivent dans un amplificateur à six passage, un Booster. Le taux de répétition est abaissé à 10 kHz à l'aide d'une cellule de Pockells placée au milieu de ce dernier. Enfin, un dernier stade d'amplification des impulsions est effectué dans une cavité régénérative de 20 mm de longueur, composée de deux cristaux de saphir dopés au titane (Ti:S). A l'intérieur de cette cavité, un second filtre acousto-optique (AOPGCF), un Mazzler, est disposé pour limiter la ré-

duction de bande spectrale induite par l'amplification (*gain narrowing*).

Tel qu'illustré dans la figure 2.2, les impulsions produites par ce dispositif sont séparées en deux et subissent une (ligne 10 kHz) ou deux (ligne 1 kHz) étapes d'amplification. Lors de la dernière étape d'amplification de ces deux chaînes, les cristaux de Ti:S sont alors refroidis par cryogénie. Finalement, les impulsions sont de nouveau comprimées à l'aide de compresseurs à réseaux ayant un taux de transmission d'environ 70% (le diamètre des faisceaux est préalablement agrandi pour prévenir tout dommage aux réseaux et permettre leur propagation), pour aboutir à deux lignes laser :

- 1 kHz, 15 mJ par impulsion → FAB1
- 10 kHz, 2 mJ par impulsion → FAB10

Les impulsions de FAB1 et FAB10 sont centrées à 800 nm, de durée d'impulsions d'environ 25 fs, et stabilisées en CEP. De plus, il est possible d'atteindre une durée d'impulsion de 18 fs, dans certaines conditions optimales (Golinelli et al., 2019).

### FAB1

FAB1 est utilisée pour générer une source XUV par génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE), source nécessaire aux études de spectroscopie attoseconde présentées dans ce manuscrit. Un exemple de spectre typique est présenté à la figure 2.3.

L'optimisation de la compression des impulsions au niveau du foyer de génération est réalisée en ajustant le compresseur (dernière étape de CPA). La structure de ce double système laser permet de le faire sans impact sur la source FAB10. En sortie du compresseur, le laser est polarisé verticalement. Enfin, un interféromètre BIRD permet de diagnostiquer la CEP et éventuellement de la stabiliser activement.

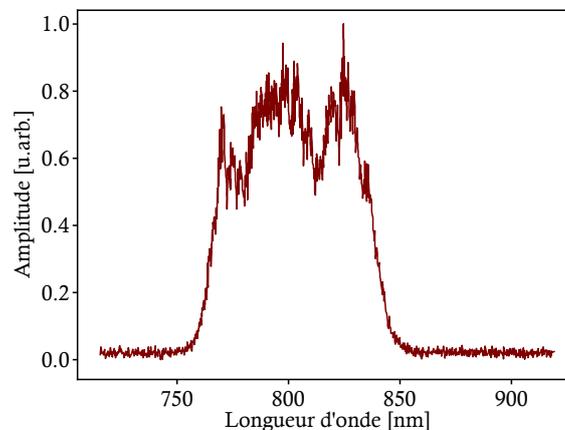


FIGURE 2.3 – *Spectre typique de FAB1, à l'entrée de la salle expérimentale.*

### 2.2 Interféromètre Mach-Zehnder

Après des éléments de diagnostic et un atténuateur de transmission réglable composé d'une lame demi-onde suivie de deux polariseurs, le faisceau laser FAB1 est guidé à l'entrée d'un interféromètre de Mach-Zehnder. Pour les expériences réalisées dans cette thèse, l'énergie des impulsions est fixée entre 3 et 5 mJ. Une lame séparatrice (LS) 80:20, divise le faisceau : la partie la plus intense — faisceau de génération ( $IR_{gen}$ ) — se propage dans le bras de l'interféromètre dit de « génération », et la moins intense — faisceau d'habillage ( $IR_{hab}$ ) — dans le second bras dit d'« habillage ».

#### Bras de génération

Le bras de génération est dédié à la source XUV. Le faisceau  $IR_{gen}$  est focalisé par une lentille de 2 m de focale dans une cellule de gaz longue de 2 cm afin d'induire le processus de GHOE. Un peigne d'harmoniques impaires, mutuellement cohérentes et avec des énergies dans le domaine XUV, est ainsi généré. Un iris, qui filtre spatialement l' $IR_{gen}$ , est placé en amont de l'enceinte de génération afin de contrôler son intensité. Après l'étape de GHOE, le faisceau XUV est réfléchi à incidence rasante de  $11.5^\circ$  sur une lame de silice qui l'envoie sur un miroir torique recouvert d'or, de 600 mm de focale, avec le même angle d'incidence. Ce dernier focalise le faisceau dans le MBES, dans une géométrie proche de  $2f-2f$ .

Après le processus de génération, une partie rémanente de l' $IR_{gen}$  se co-propage avec le faisceau XUV. La mise en place expérimentale du schéma RABBIT (Chap.4) implique de filtrer celui-ci. Pour ce faire, un filtre aluminium (Al) de typiquement 200 nm d'épaisseur est placé entre la lame de silice et le miroir torique. Le second schéma interférométrique présenté dans cette thèse (Chap.5) nécessite de garder cet IR. Dans ce cas, le filtre Al n'est pas utilisé.

L' $IR_{gen}$  est atténué lors de son passage par la lame de silice qui est dotée d'un revêtement anti-reflets pour cette longueur d'onde. Elle sert en grande partie à protéger le filtre Al mais peut aussi servir à réfléchir le faisceau XUV vers un spectromètre à photons. De plus, dans le cas où le filtre n'est pas utilisé, l'atténuation de la silice permet d'obtenir des intensités comparables pour les impulsions IR des deux bras de l'interféromètre. Le contraste du signal d'interférence est ainsi maximisé (Chap.6).

#### Bras d'habillage

Le bras d'habillage permet d'envoyer l'impulsion  $IR_{hab}$  avec un retard variable  $\tau$  par rapport aux impulsions XUV/ $IR_{gen}$ . Un atténuateur, constitué d'une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ) et d'un polariseur, y est placé. Il permet de contrôler l'intensité de l' $IR_{hab}$  indépendamment de celle de l' $IR_{gen}$ . La puissance laser de ce bras est fixée de façon

à ne permettre que des transitions à 1-photon ( $IR_{\text{hab}} \sim 10^{10-11} \text{W.cm}^{-2}$ ), nécessaires dans les deux schémas interférométriques, et à maximiser le contraste du signal d'interférences pour la méthode alternative au RABBIT (Chap6). Le retard temporel  $\tau$  entre les impulsions  $IR_{\text{gen}}/\text{XUV}$  et  $IR_{\text{hab}}$  est contrôlé par une platine de translation piézo-électrique (Piezo Jena : course de  $75 \mu\text{m}$ , résolution de  $5 \text{ nm}$ ) (Weber et al., 2015). Le faisceau d'habillage est ensuite focalisé dans le MBES par une combinaison de lentilles convergentes de focales  $1140 \text{ mm}$  et  $400 \text{ mm}$ . Un même nombre de plans focaux et de réflexions dans les deux bras de l'interféromètre permet d'assurer que les dérives du pointé laser d'origine thermique n'affectent pas la qualité du recouvrement entre les impulsions des deux bras.

### Recombinaison des faisceaux

La recombinaison des faisceaux  $IR_{\text{gen}}/\text{XUV}$  et  $IR_{\text{hab}}$  est faite avec un miroir percé dont le trou est de  $3 \text{ mm}$  de diamètre. Les faisceaux sont focalisés dans un jet effusif de gaz d'argon placé dans la zone d'interaction du MBES, utile à la caractérisation du champ XUV. Ils sont ensuite refocalisés par un second miroir torique recouvert d'or de focale de  $500 \text{ mm}$  et d'incidence rasante de  $11.5^\circ$  dans un jet effusif de gaz d'hélium dans la zone d'interaction d'un VMIS. Les acquisitions des spectrogrammes dans le MBES et le VMIS peuvent être réalisées simultanément. Le signal mesuré au MBES présente un rapport signal/bruit élevé. Ce spectromètre permet alors d'optimiser la superposition spatiale et temporelle des impulsions IR et XUV rapidement. De plus, sa haute résolution spectrale permet de calibrer la source harmonique.

### Accordage spectral du peigne harmonique

Nous avons vu dans la section 1.1.2 du chapitre 1 que l'efficacité du rayonnement harmonique était optimisé en minimisant le désaccord de phase  $\Delta\vec{k}$ . Avec le dispositif expérimental présenté ici, par l'observation du spectre du rayonnement XUV au MBES, la finesse des bandes harmoniques ainsi que leur intensités sont maximisés en variant :

- la pression du gaz injecté dans la cellule de génération
- l'intensité de l'impulsion  $IR_{\text{gen}}$ , avec l'atténuateur placé en amont de la lame séparatrice et l'iris
- la position relative de la cellule de gaz et du foyer laser ; il est possible de translater de quelques centimètres la cellule de gaz sur l'axe de propagation du laser ainsi que la position de la lentille de génération

Nous avons eu besoin d'accorder la longueur d'onde centrale de l'harmonique 15 pour atteindre les états liés de l'hélium  $1snp$  ( $n = 4, 5, 6$ ) (cf. 4.2.1 et 6.1). La source IR n'étant pas accordable directement, nous avons recouru à un décalage vers le bleu

(*blue-shift*). Cela a pour conséquence que les conditions optimales d'accord de phase sont détériorées au profit d'un spectre harmonique translaté vers des énergies plus élevées. Au niveau du foyer de génération, la fréquence centrale de l'impulsion  $IR_{gen}$  est augmentée en jouant sur la dispersion du faisceau par le milieu de génération. Plus précisément, dans des conditions de forte ionisation du gaz, la variation temporelle rapide de la dispersion électronique due aux électrons produits induit un décalage en fréquence vers le bleu de l'impulsion laser. Le rayonnement obtenu est alors composé des harmoniques  $n\hbar\omega_{eff}$ , avec  $\omega_{eff} > \omega_0$ , dites « blue-shiftées » (Wahlström et al., 1993). Ces dernières sont également élargies spectralement, on peut parler de *blue broadening*. Par rapport aux conditions habituelles de GHOE, l'intensité des impulsions et la pression du gaz sont toutes les deux augmentées pour obtenir les conditions de blue-shift. De plus, en choisissant un gaz avec un potentiel d'ionisation plus bas, il est plus facile d'ioniser complètement le milieu et d'induire un blue-shift plus important.

### Stabilité de l'interféromètre

La mise en place expérimentale des techniques spectroscopiques utilisées lors de cette thèse nécessite une grande précision sur le délai temporel  $\tau$  entre les impulsions  $IR_{gen}/XUV$  et  $IR_{hab}$  ainsi que sur le pointé des faisceaux. En effet, les deux techniques réalisées se basent sur l'évolution du signal de photoélectrons en fonction de  $\tau$ . De plus, il est important qu'au cours d'une expérience les foyers des faisceaux restent superposés et positionnés au niveau des jets de gaz dans les spectromètres. Des précautions expérimentales doivent alors être prises pour minimiser les dérives temporelle et de pointé. Seul un système de stabilisation passive a été utilisé pour les expériences présentées dans ce manuscrit. Un système de stabilisation active a néanmoins été ajouté ultérieurement.

Le délai  $\tau$  est ajusté grâce à la platine de translation (ligne à retard), placée dans le bras d'habillage, qui agit sur la différence de chemin optique des impulsions. Il s'écrit :  $\tau = \frac{\delta l}{c}$  avec  $\delta l$  la différence de longueur absolue des bras de l'interféromètre et  $c$  la célérité de la lumière. Afin de mesurer plus d'une dizaines de points par cycle optique IR, nous souhaitons atteindre une résolution temporelle de 50 as, soit une variation maximale de  $\delta l$  de 15 nm. Un système de stabilisation passive de la ligne SE1 a alors été mis en place.

Les principales sources d'instabilités identifiées sont les suivantes : l'environnement du laboratoire (notamment la route), les dispositifs de pompes des enceintes à vide, les fluctuations de l'air ambiant, et la dilatation thermique des composants (lentilles et miroirs).

Tout d'abord, l'interféromètre se situe dans un environnement propice à une bonne stabilité. En effet, la plateforme ATTOLab est placée dans le bâtiment de l'ancien ac-

célérateur de Saclay (démantelé de nos jours) qui repose sur des dalles de béton très épaisses l'isolant des vibrations extérieures, telles que celles provenant de la route. De plus, la stabilisation thermique de la salle expérimentale permet de limiter les dérives de pointé dues à la dilatation thermique des composants. L'effet des fluctuations de l'air est réduit en recouvrant la partie de l'interféromètre qui n'est pas sous vide (avant la GHOE) avec des capots.

Les pompes primaires du système à vide reposent sur des plateformes amortissantes et sont placées dans un local technique attenant. Les pompes assurant le pompage secondaire, les pompes turbo-moléculaires, sont fixées aux parois des enceintes à vides qui sont découplées des tables optiques et reposent sur des réservoirs remplis de sable afin d'absorber les vibrations dues à leur fonctionnement, qui ne sont alors pas transmises à l'interféromètre.

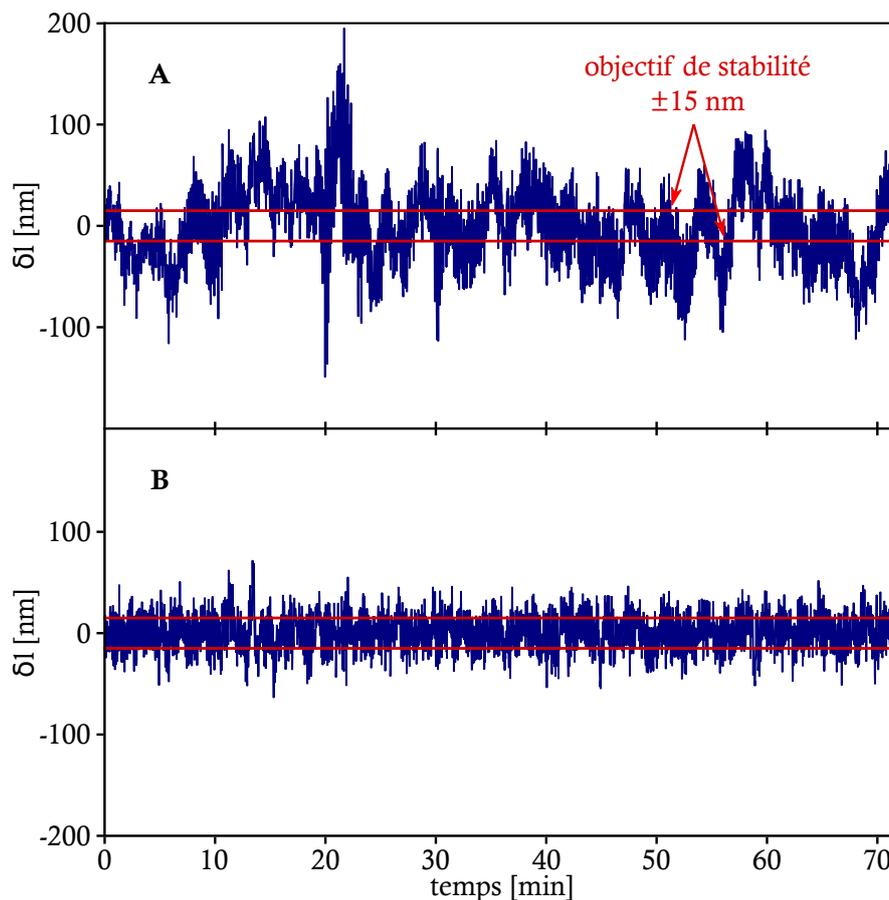


FIGURE 2.4 – **Dérive temporelle de l'interféromètre.** Mesure de la différence de longueur absolue  $\delta l$  des bras de l'interféromètre lorsque la platine de translation est immobile. **A** : dans le cas d'une stabilisation seulement passive. **B** : dans le cas d'une stabilisation passive et active.

Comme montré à la figure 2.4-A, la stabilisation passive est insuffisante pour remplir l'objectif de précision de 15 nm. En effet, une dérive pouvant atteindre une amplitude d'une centaine de nanomètres persiste. Dans le cas où seulement ces éléments de stabilisation passive sont mis en place, les expériences faites dans la salle SE1 doivent être d'une durée suffisamment courte pour que les mesures ne soient pas affectées par la dérive temporelle. En pratique, nous nous limitons à 30 min d'acquisition. Les systèmes sondés doivent alors produire un signal de photoélectrons intense, ne nécessitant pas d'être accumulé longtemps à chaque délai pour obtenir un bon rapport signal/bruit. L'étude de l'ionisation de l'hélium à travers les résonances proches du seuil est possible dans ces conditions. En effet, l'hélium présente une section efficace suffisamment élevée autour de 25 eV (Fig. 1.7).

Afin d'augmenter la durée d'acquisition et ainsi pouvoir étendre les études à des systèmes avec des rapports de signal/bruit moins favorables, une stabilisation active a été implémentée. Elle s'appuie sur une boucle de rétroaction qui corrige activement l'erreur sur  $\delta l$ . A une position fixée de la platine de translation, les variations de  $\delta l$  sont mesurées *via* des interférences spatiales d'un laser auxiliaire (He-Ne) qui parcourt l'interféromètre (Böttcher et al., 2008 ; Sabbar et al., 2014 ; Weber et al., 2015). La consigne de correction envoyée à la platine est déterminée par un PID (Proportionnel-Intégral-Dérivé). Ce dernier ajuste la sortie d'un système en fonction de trois termes : proportionnel, qui réagit à l'erreur actuelle; intégral, qui agit sur l'accumulation des erreurs passées; et dérivé, qui répond au taux de changement de l'erreur. En combinant ces termes, le contrôleur PID vise à minimiser l'écart entre la valeur souhaitée et la valeur réelle.

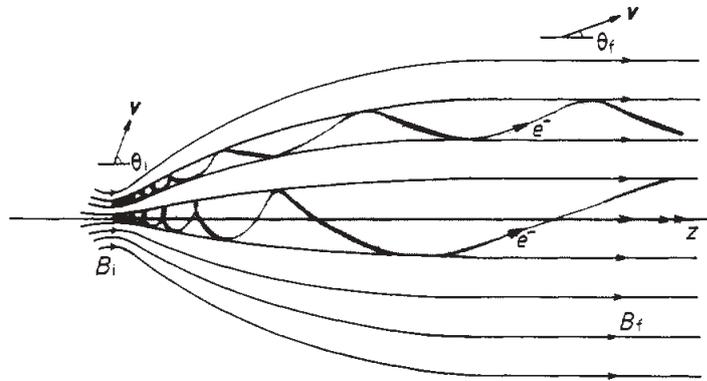
Une seconde méthode de stabilisation active, déjà implémentée sur la ligne FAB10, est le LIZARD (*Laser-dressed IoniZation for the Adjustment of the pump-pRobe Delay*) (Luttmann et al., 2021). Cette technique est basée sur la conservation de la relation de phase des harmoniques (*attochirp*), à partir de la mesure du spectrogramme RABBIT dans le MBES.

## 2.3 Spectromètres

Le dispositif expérimental comporte deux spectromètres. Le premier est un MBES (*Magnetic Bottle Electron Spectrometer*) qui permet de faire des mesures de type temps de vol avec une intégration angulaire totale des directions de photoémission. Celui-ci est en particulier utilisé pour caractériser la source XUV avec un gaz rare connu, comme l'argon ou le néon. Le second spectromètre est un VMIS (*Velocity Map Imaging Spectrometer*) qui permet quant à lui d'accéder à la résolution angulaire de la photoémission. Le principe ainsi que les caractéristiques de ces spectromètres sont détaillés dans cette section.

### 2.3.1 MBES : intégration angulaire de la photoémission

Dans le cadre de la spectroscopie de masse, (Thomson, 1913) propose en 1913 l'idée sur laquelle sera développée par la suite les spectromètres dits à « temps de vol » (TOF *Time Of Flight*) : l'énergie cinétique des espèces étant dépendante de leur masse et de leur vitesse, elles peuvent être différenciées par leur temps de parcours (vol) depuis leur lieu d'émission jusqu'au détecteur. Il a fallu attendre les années 50 pour voir l'émergence des premiers modèles (Cameron et Eggers, 1948 ; Wiley et McLaren, 1955) de spectromètres TOF. Par la suite, dans une démarche d'amélioration de l'efficacité de collection et de la résolution, (Kruit et Read, 1983) propose l'utilisation de champs magnétiques. Les spectromètres ainsi développés sont appelés MBES (*Magnetic Bottle Electron Spectrometer*).



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

FIGURE 2.5 – **Représentation des lignes de champ magnétique dans le MBES.** Figure extraite de (Kruit et Read, 1983).

Un MBES mesure le temps de vol des photoélectrons entre la zone d'interaction laser-gaz et le détecteur. Il permet ainsi d'accéder à leur énergie cinétique  $E_c$  définie telle que :

$$E_c = \frac{1}{2} m_e v_e^2 = \frac{m_e L^2}{2(t - t_0)^2} \quad (2.1)$$

avec  $m_e$  la masse de l'électron,  $L$  la distance entre la zone d'interaction et le détecteur et  $t_0$  le décalage temporel entre l'émission des électrons et le déclenchement du chronomètre du détecteur. Dans le cadre de l'ionisation à 1-photon,  $E_c$  s'exprime également comme :

$$E_c = \hbar\omega - I_p \quad (2.2)$$

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

### 2.3. Spectromètres

---

Deux champs magnétiques sont utilisés pour collecter les photoélectrons. Un champ magnétique intense ( $\sim 1$  T) les guide vers le tube de vol à l'intérieur duquel un second champ progressivement moins intense ( $\sim 10^{-3}$  T) va forcer leurs trajectoires à être quasi-parallèles quelle que soit leur direction d'émission. La forme en bouteille dessinée par les lignes de champ (Fig. 2.5) donna le nom à ce spectromètre dit à « bouteille magnétique ».

Le MBES utilisé sur la ligne SE1 est schématisé à la figure 2.6. Le premier champ magnétique, de l'ordre d'1 T, est généré par un aimant permanent conique (en orange sur Fig. 2.6) placé à une distance typique de 2 mm de la zone interaction. Il repousse les photoélectrons émis dans toutes les directions vers l'entrée du tube de vol au niveau de laquelle se situe une fente qui bloque les photoélectrons ayant une divergence trop élevée pour que l'action du second champ rende leurs trajectoires horizontales et parallèles.

Le tube de vol est un cylindre métallique de 2 m. Il est entouré d'un solénoïde (en bleu sur Fig. 2.6), dans lequel un courant de 0.3 A (et 9.5 V à ses bornes) est imposé, qui génère le champ magnétique statique permettant de guider les photoélectrons vers le détecteur. Le solénoïde est contenu dans un tube en  $\mu$ -métal, matériau ferromagnétique de haute perméabilité magnétique (typiquement un alliage de fer, nickel et molybdène), afin d'isoler les photoélectrons des champs magnétiques tels que le champ terrestre ou ceux créés par les jauges de pression.

Le détecteur du MBES est composé de deux galettes de microcanaux (*Micro Channel Plate* MCP) en configuration chevron accolées à un écran de phosphore. Le signal de photoélectrons est obtenu en mesurant, à l'oscilloscope, les fluctuations de la tension appliquée à l'écran de phosphore. Une légère tension positive est appliquée à la face avant des MCP afin d'attirer les photoélectrons et ainsi augmenter le signal de détection. En pratique, cette tension est fixée à environ 1/11 de la tension d'alimentation de la face arrière grâce à un pont diviseur de tension 10 M $\Omega$ /1 M $\Omega$ . L'écran de phosphore peut être utilisé dans les phases d'alignement du spectromètre car il permet d'obtenir une image de la distribution spatiale du nuage électronique détecté.

Afin d'être en mesure de détecter une grande gamme d'énergie de photoélectrons, un potentiel dit « retardateur » ( $V_{ret} < 0$ ) peut être appliqué au tube de vol. Il agit sur l'énergie cinétique des photoélectrons  $E_{ret} = E_c - q_e V_{ret}$ . En première approximation, la relation entre le temps de vol et l'énergie s'écrit alors :

$$t = t_0 + \sqrt{\frac{m_e}{2}} \left( \frac{l}{\sqrt{E}} + \frac{L-l}{\sqrt{E - V_{ret}}} \right) \quad (2.3)$$

avec  $L - l$  la longueur d'action du potentiel retardateur (le tube de vol), et  $l$  la distance entre la région d'interaction et l'entrée du tube. Le potentiel retardateur est homogénéisé dans le tube de vol grâce à la mise en place à ses extrémités de grilles de molybdène (en rouge sur Fig. 2.6) de transmission 80%.

La résolution typique d'un MBES est de l'ordre du pourcent (Kruit et Read, 1983) à quelques eV. (Autuori et al., 2022) a évalué celle du spectromètre de SE1 en regardant l'élargissement de la bande Auger 9 du xénon, dont la largeur fut déterminée par (Carroll et al., 2002) :  $\Delta E/E = 1.7 \pm 0.6\%$  sur la gamme spectrale 0-30 eV.

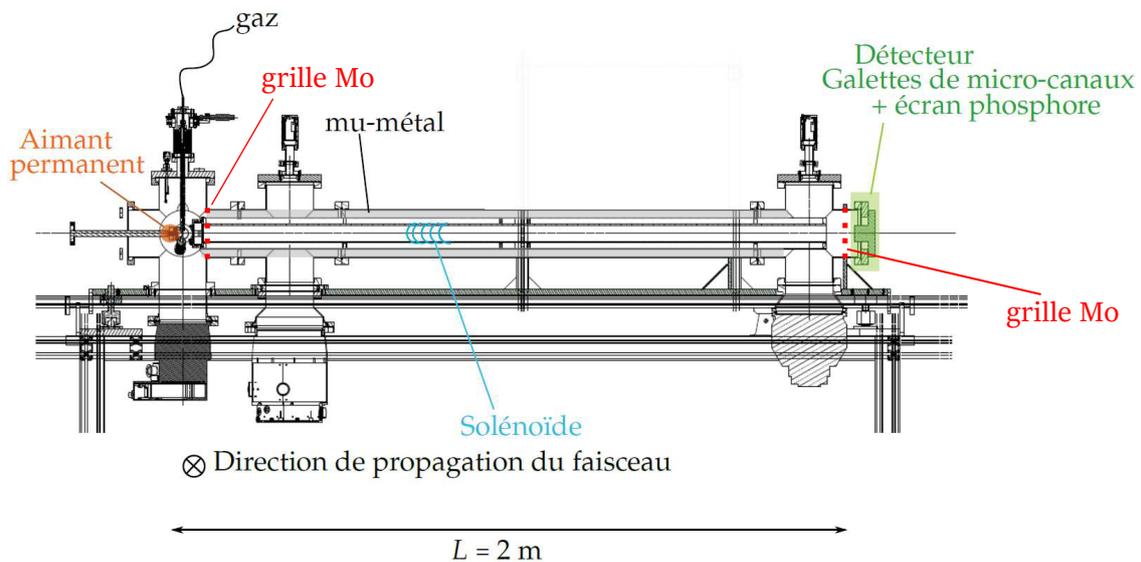


FIGURE 2.6 – **MBES de la ligne SE1**. D'après (Autuori-Genaud, 2021).

### 2.3.2 VMIS : résolution angulaire de la photoémission

Dans un MBES, les particules émises sont contraintes de se propager selon l'axe de la bouteille. Ce type de spectromètre ne nous permet pas d'étudier la dépendance spatiale des dynamiques de photoémission. Afin d'étudier l'évolution du délai de photoionisation en fonction de la direction d'éjection des particules, il faut utiliser un spectromètre qui mesure la distribution complète (3D) de leurs vitesses/moments.

Les deux types de spectromètres les plus répandus sont les COLTRIMS ((Ullrich et al., 1997 ; Dörner et al., 2000)) (*COLD-Target Recoil-Ion Momentum Spectrometers*) et les VMIS (Parker et al., 1980 ; Eppink et Parker, 1997) (*Velocity-Map Imaging Spectrometers*).

Les COLTRIMS utilisent des champs électriques et éventuellement magnétiques pour guider les fragments chargés émis (photoélectrons/ions) vers des capteurs de position et de temps de vol où ils sont détectés en coïncidence. Les trois composantes

spatiales de la quantité de mouvement de chaque fragment sont déduites de la corrélation des mesures de sa position sur le détecteur et de son temps de vol. La détection en coïncidence impose de limiter le nombre d'événements par impulsion laser à bien moins qu'un événement pour 10 tirs afin d'éviter les fausses coïncidences, ce qui implique d'avoir un faible flux de photons ou une faible densité d'espèces ionisées. Ainsi, pour avoir une statistique suffisante, les COLTRIMS sont notamment utilisés avec des sources lumineuses à haute cadence ( $> 10$  kHz), telles que les synchrotrons. Dans le cas de sources laser à plus basse cadence ( $< 10$  kHz), telles que le laser à 1 kHz de la ligne SE1 d'ATTOLab, les mesures en coïncidence ne sont généralement pas choisies car elles sont difficiles à mettre en place. Les VMIS sont plus adaptés car ils permettent l'accumulation d'un grand nombre d'événements par impulsion. L'accès à la distribution complète de photoémission est cependant moins directe avec les VMIS qu'avec les COLTRIMS. En particulier, la procédure de reconstruction de l'information spatiale 3D à partir du signal mesuré au VMIS impose des contraintes expérimentales de symétrie.

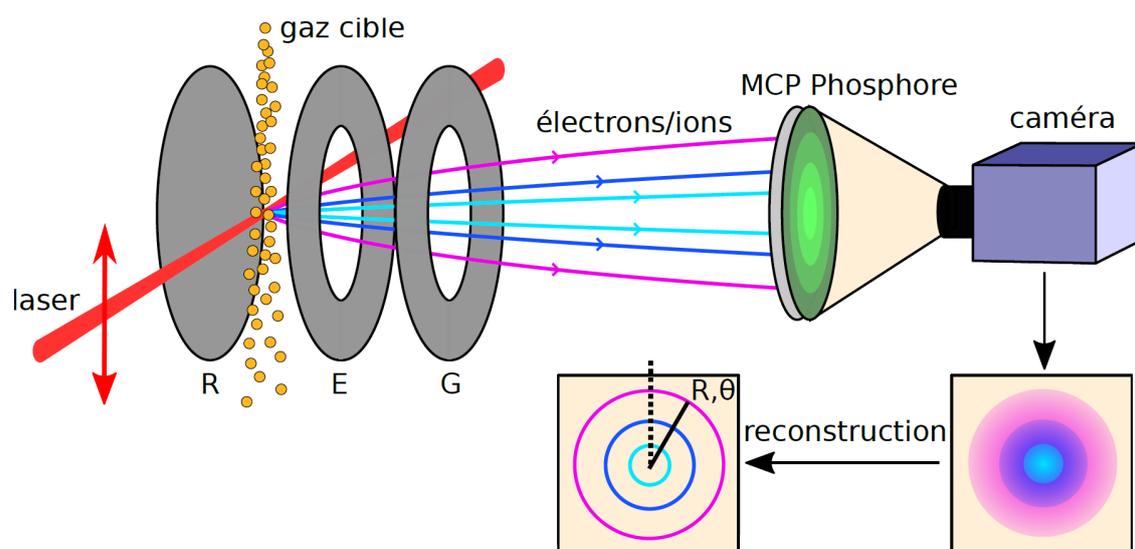


FIGURE 2.7 – **Principe du VMIS** illustré dans le cas d'une expérience de photoionisation par laser. Géométrie semblable à celle de la ligne SE1, avec un détecteur formé d'une MCP accolée à un écran de phosphore joint à une caméra, et une lentille électrostatique à trois électrodes (répulseur R, extracteur E, masse G). Lentille électrostatique orthogonale à l'axe de propagation du laser et au plan du détecteur. Axe de polarisation du laser contenu dans le plan du détecteur. D'après (Platzer, 2020).

Le VMIS de la ligne SE1 a été conçu par Dominique Platzer. La démarche de conception et les premiers tests sont décrits dans sa thèse (Platzer, 2020). La résolution spectrale a été évaluée par Alice Autuori (Autuori et al., 2022).

### 2.3.2.1 Principe

Le principe du VMIS est basé sur la mesure d'un signal spatial 2D formé de l'impact des photoélectrons dont la position sur le détecteur dépend de leur vecteur vitesse initial et est indépendante de leur lieu d'émission. La figure 2.7 illustre le principe du VMIS dans le cas d'une expérience de photoionisation par laser. La focalisation d'un faisceau laser sur un jet de gaz placé entre les deux premières électrodes (répulseur R et extracteur E) d'une lentille électrostatique produit un nuage de photoélectrons qui pour une énergie donnée forme une « sphère de Newton ». Le champ électrique créé par les électrodes accélère puis projette les sphères de Newton correspondant aux différentes énergies sur un détecteur résolu en position (ensemble MCP – écran phosphore – caméra). Les images sont ensuite traitées numériquement afin de reconstruire la distribution de vitesse réelle. Etant de symétrie cylindrique par rapport à l'axe de polarisation du laser, elle peut être étudiée *via* une coupe que nous nommons l'« image inversée ». La photoémission est décrite alors selon les coordonnées polaires du système  $(R, \theta)$ .  $\theta$  est l'angle d'émission des photoélectrons (repéré par rapport à l'axe de polarisation) et  $R$  est proportionnel à la norme de leur vecteur vitesse initial.

Nous allons décrire le VMIS plus en détail en selon les étapes suivantes :

- ① **Interaction** : photoionisation du gaz d'étude
- ② **Projection** : particules émises guidées jusqu'au détecteur
- ③ **Détection** : amplification du signal des particules incidentes et conversion en signal numérique (image VMIS)
- ④ **Reconstruction** : détermination de la distribution réelle des vitesses à partir des images VMIS

#### Interaction

Dans le cas d'un VMIS composé de trois électrodes, comme celui schématisé à la figure 2.7, la zone d'interaction se situe entre les électrodes R et E où un faisceau laser est focalisé sur un jet de gaz. Lorsque le spectromètre est utilisé dans son mode « VMI », les particules chargées créées dans la zone d'interaction s'étendent en une série de sphères concentriques, appelées « sphères de Newton ».

Comme représenté à la figure 2.8, les particules de même vitesse initiale  $\|\vec{v}\|$  se déplacent sur la même sphère de Newton, de rayon  $r(v, t)$ , qui est en expansion jusqu'au détecteur où elle est projetée. Le rayon est proportionnel au produit de la vitesse initiale et du temps de vol. Alors, les particules émises à la même vitesse dans la zone

d'interaction percutent le détecteur sur un même disque de rayon :

$$R = C \|\vec{v}\| = C \sqrt{\frac{2E_c}{m}} \quad (2.4)$$

avec  $C$  la constante de calibration,  $E_c$  l'énergie cinétique des particules de masse  $m$ .

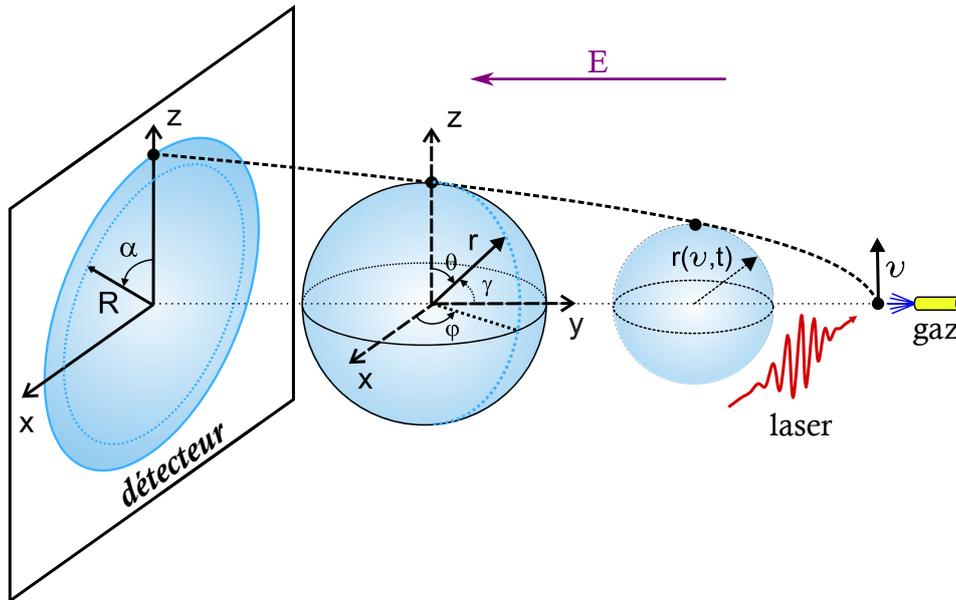


FIGURE 2.8 – **Sphère de Newton.** Expansion de la sphère de rayon  $r(v, t)$  jusqu'au détecteur plan où elle est projetée, guidée par le champ électrostatique  $E$ . D'après (Harrison et al., 2018).

### Projection

Les sphères de Newton sont guidées jusqu'au détecteur par l'action d'un champ électrostatique, généré par un ensemble d'électrodes formant une lentille électrostatique. En fonction des valeurs relatives des tensions appliquées aux électrodes, le champ est structuré de manière à faire converger ou bien diverger le faisceau de particules chargées.

Les positions d'impact des particules sur le détecteur sont déterminées par leur vecteur vitesse initial; elles ne sont ainsi pas dépendante du lieu d'émission. L'utilisation d'une lentille électrostatique a alors l'avantage de réduire les effets liés au volume d'interaction qui pourraient affecter la résolution spectrale du spectromètre, en particulier l'effet de charge d'espace. (Wolf et al., 2017) a montré que seulement deux ions dans un même volume d'ionisation peuvent perturber les trajectoires des ions suffisamment pour affecter la mesure. (Lebech et al., 2002) propose d'intégrer ce système aux COLTRIMS.

Le système de lentille électrostatique le plus couramment adopté est celui développé par (Eppink et Parker, 1997), lequel se compose de trois électrodes :

- Répulseur (*Repeller*) : R
- Extracteur (*Extractor*) : E
- Masse, potentiel nul (*Ground*) : G

Il existe des variantes avec davantage d'électrodes. (Kling et al., 2014) en utilise 11.

L'imagerie de vitesses est l'un des trois modes de fonctionnement des VMIS. Chaque mode correspond à un certain rapport ( $V_{Ext}/V_{Rep}$ ) de tensions appliquées au répulseur et à l'extracteur :

- mode temps de vol (TOF *Time Of Flight*) :  $V_{Ext}/V_{Rep} \sim 0,5$
- mode imageur de vitesses (VMI *Velocity Map Imaging*) :  $V_{Ext}/V_{Rep} \in [0,7 - 0,8]$
- mode imageur de position (PMI *Position Map Imaging*) :  $V_{Ext}/V_{Rep} \in [0,9 - 1]$

Le mode TOF a été développé par (Wiley et McLaren, 1955) pour la spectroscopie de masse, bien avant le développement des VMIS. Les particules de même rapport masse sur charge sont concentrées temporellement, et sont alors associée à un même temps de vol mesuré.

Le mode VMI est le mode principal, qui donne le nom à ce spectromètre et dans lequel la lentille électrostatique est convergente. Les particules de même vecteur vitesse initial, quelle que soient leurs positions d'émission dans la zone d'interaction, sont focalisées en un même point sur le détecteur placé dans le plan focal de la lentille.

Le mode PMI permet d'imager la position d'émission des particules. La lentille électrostatique est dans ce cas divergente. Ce mode est particulièrement utile pour optimiser les conditions expérimentales car il permet d'imager la zone d'interaction du spectromètre. En particulier, les positions relatives du spectromètre et du faisceau laser sont fixées en ce plaçant dans ce mode.

## Détection

Le système de détection au sein d'un VMIS s'articule en deux étapes distinctes : l'amplification du signal de photoélectrons/ions, suivie de la mesure du signal amplifié.

L'étape d'amplification repose sur l'utilisation d'une ou plusieurs MCP (*Micro Channel Plate*). Une MCP est une plaque composée de microcanaux sous haute tension (de l'ordre du kilovolt). Lorsque des particules chargées entrent en collision avec les parois des microcanaux, elles engendrent des électrons secondaires. Ces électrons secondaires subissent des collisions répétées avec les parois des microcanaux, engendrant une cascade d'électrons par effet d'avalanche. Cette avalanche d'électrons amplifie considérablement le signal initial, permettant la détection de signaux très faibles.

L'étape de détection du signal angulaire amplifié par les MCP peut s'effectuer soit un moyen d'un système électronique, soit au moyen d'un système optique. Le système électronique comprend un ensemble de lignes à retard : à l'arrière des MCP, deux bobines sont disposées perpendiculairement sur un isolant. Le signal électrique est émis dans les deux lignes au point d'impact, se propageant dans les deux sens pour chaque ligne. Le temps de propagation jusqu'à chaque extrémité est mesuré pour les quatre signaux, et la différence de temps pour chaque ligne permet de déterminer la position d'impact. Ne permettant pas la détection d'évènements simultanés, ce système n'est pas adapté à la source laser de la ligne SE1, de faible taux de répétition (1 kHz). Une alternative, permettant la mesure simultanée d'un grand nombre d'évènements, consiste à utiliser un système optique composé d'un écran phosphorescent et d'une caméra (typiquement une CCD ou une sCMOS). C'est l'approche la plus couramment employée et est utilisée ici. L'écran phosphorescent émet un flash lumineux à chaque impact d'électron, qui est ensuite détecté par la caméra.

#### **Reconstruction**

Les méthodes de reconstruction de la distribution de vitesse 3D emploient majoritairement la transformée d'Abel (directe ou inverse). Cet outil mathématique doit être utilisé sur une distribution à symétrie cylindrique, imposant alors une contrainte géométrique au dispositif expérimental : pour reconstruire la distribution réelle de vitesse des photoélectrons, l'axe de polarisation du laser (axe de symétrie de la photoémission) doit être contenu dans le plan du détecteur, ce dernier étant placé orthogonalement à l'axe de la lentille électrostatique.

Dans le cas d'une symétrie de détection cylindrique dont l'axe est contenu dans le plan du détecteur, la projection des sphères de Newton peut se décrire mathématiquement par une transformation d'Abel directe :

$$p(y, z) = 2 \int_z^\infty \frac{f(\rho, y)\rho}{\sqrt{\rho^2 - z^2}} d\rho \quad (2.5)$$

avec  $p(y, z)$  la projection de la distribution 3D  $f(\rho, y)$ . Les systèmes de coordonnées sont représentés à la figure 2.9.

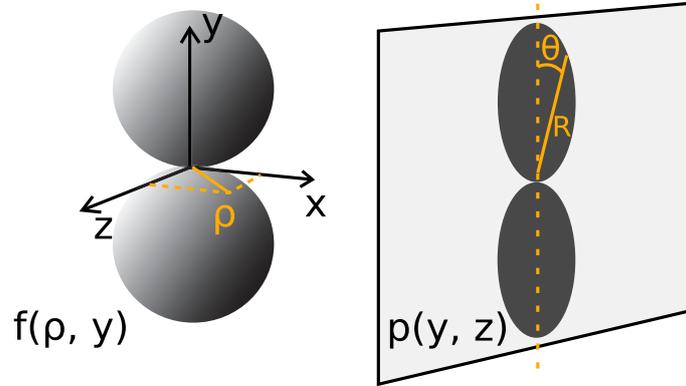


FIGURE 2.9 – Illustration de la projection  $p(y, z)$  d'une distribution  $f(\rho, y)$  de symétrie cylindrique sur un plan contenant l'axe de symétrie. D'après (Platzer, 2020).

Sur cette illustration, la distribution  $f(\rho, y)$  possède une symétrie cylindrique d'axe  $y$  dans le plan de détection. Dans ce cas, la reconstruction analytique de  $f(\rho, y)$  à partir de sa projection  $p(y, z)$  correspond à la transformée d'Abel inverse :

$$f(\rho, y) = -\frac{1}{\pi} \int_{\rho}^{\infty} \frac{dp(y, z)}{dz} \frac{dz}{\sqrt{z^2 - \rho^2}} \quad (2.6)$$

La formule 2.6 n'est cependant pas appliquée directement sur les signaux mesurés. En effet, l'opérateur dérivée entraîne une amplification du bruit à haute fréquence (spatiale dans notre cas). Des techniques numériques ont été développées dans l'objectif de minimiser l'influence du bruit.

La transformation d'Abel directe (Eq. 2.5) ne contient pas la dérivée et est plus simple à mettre en oeuvre numériquement. Certaines méthodes sont alors plutôt basées sur la transformation directe. C'est le cas de la méthode pBASEX (*polar Basis Set Expansion*), décrite dans (Garcia et al., 2004), qui est la plus employée actuellement. Elle consiste à effectuer une interpolation de l'image mesurée par un ensemble de fonctions de base, exprimées en coordonnées polaires, et projetées par transformation d'Abel directe. Les coefficients ainsi obtenus sont ensuite appliqués aux fonctions de base initiales (non projetées) pour donner l'image inversée.

Une amélioration de cette méthode a été utilisée lors de cette thèse avec l'algorithme DAVIS (*Direct Algorithm for Velocity-map Imaging System*), proposé par (Harrison et al., 2018). Au lieu de projeter analytiquement les fonctions de base comme le fait pBASEX, DAVIS les exprime analytiquement. Cette stratégie permet à la fois de réduire le bruit et de gagner en temps de calcul.

En pratique, le signal  $S(R, \theta)$  obtenu après la reconstruction est décomposé sur une base des polynômes de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  :

$$S(R, \theta) = \sum_l h_l(R) P_l(\cos \theta) \quad (2.7)$$

L'algorithme de reconstruction fournit alors directement les coefficients  $h_l$ . Dans le cas de l'ionisation à 1-photon, cette équation se simplifie considérablement pour donner (Cooper et Zare, 1968) :

$$S(R, \theta) = h_0(R) + h_2(R) P_2(\cos \theta) \quad (2.8)$$

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

Il arrive souvent que les images mesurées ne soient pas parfaitement circulaires. Nous observons des ellipses qui ne sont alors pas les projections des sphères de Newton dans un plan orthogonal à l'axe de polarisation du laser. La cause peut être des imperfections de la lentille électrostatique, ou encore les directions relatives du faisceau laser et du détecteur. Les algorithmes de reconstruction qui interpolent le signal mesuré, tels que DAVIS, limitent la détérioration de la résolution spectrale des images reconstruites. Toutefois, dans certains cas, la résolution peut être améliorée en effectuant une circularisation de l'image mesurée en amont de la reconstruction.

#### 2.3.2.2 VMIS développé sur la ligne SE1

Le VMIS développé sur la ligne SE1 est représenté à la figure 2.11. La démarche de conception, les caractéristiques détaillées, ainsi que les premiers tests sont décrits dans la thèse (Platzer, 2020). La géométrie de ce VMIS a été choisie de façon à optimiser la résolution spectrale sur une gamme d'énergie cinétique allant jusqu'à 40 eV tout en conservant un schéma simple de lentille électrostatique à 3 électrodes. Cette géométrie est particulièrement compacte, sans chambre d'injection séparée de la zone d'interaction, comme ce qui est fait généralement. De plus, les électrodes sont conçues directement en  $\mu$ -métal et assurent le blindage magnétique, ce qui permet de maximiser leur taille relative à la chambre et ainsi de maximiser la résolution. Leur design, optimisé par simulations numériques SIMION, est aussi très spécifique, avec des formes coniques. Enfin, un détecteur à une seule galette MCP a été choisi afin de privilégier la résolution spectrale au détriment du degré d'amplification du signal.

La résolution relative de ce spectromètre a été évaluée par Alice Autuori (Autuori-Genaud, 2021) en comparant la largeur spectrale des harmoniques mesurées simultanément dans le VMIS et dans le MBES (dont la résolution a été évaluée en amont) :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{E} \sqrt{\Delta u^2 - \Delta p^2} \quad (2.9)$$

avec  $\Delta E$  la résolution absolue du spectromètre à l'énergie  $E$ , et  $\Delta u$  la largeur à mi-hauteur de la bande de largeur "intrinsèque"  $\Delta p$ . La résolution relative expérimentale du VMIS extraite de l'élargissement des bandes harmoniques (avec Eq. 2.9) est représentée à la figure 2.10. De 15 à 30 eV, la résolution du VMIS est limitée à 2%, puis se dégrade jusqu'à atteindre 4.4% à 42.2 eV.

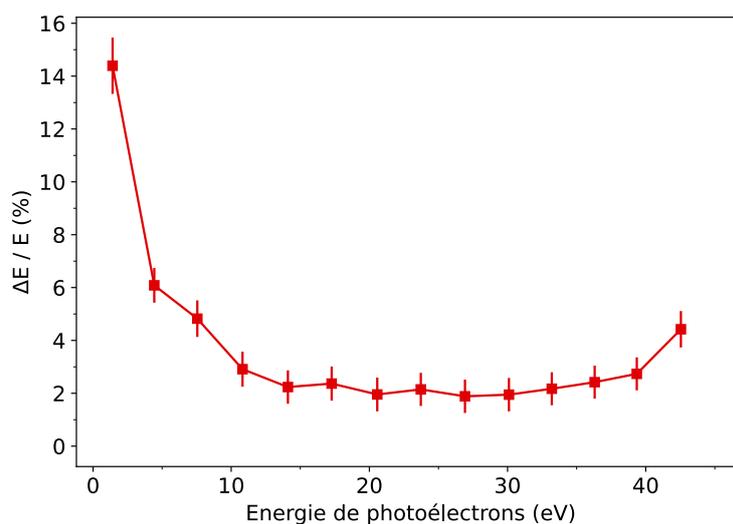


FIGURE 2.10 – **Résolution relative du VMIS de SE1**, déterminé expérimentalement avec les tensions appliquées aux électrodes :  $V_{Rep} = 4.85$  kV et  $V_{Rep} = 3.89$  kV. D'après (Autuori-Genau, 2021).

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont issus de mesures faites avec cette structure du VMIS (Fig.2.11). Des améliorations de ce spectromètre ont été réalisées depuis : une chambre d'injection a été ajoutée de façon à pouvoir mieux contrôler les paramètres d'injection des échantillons (e.g. pression arrière) indépendamment des contraintes de pression imposées par le détecteur. Ce nouveau design permet aussi de coupler plus de puissance laser dans la partie d'interaction sans risquer d'endommager des dispositifs de pompage différentiel initialement installés. Un tube de temps de vol plus long peut aussi être installé de manière à pouvoir améliorer la résolution de temps de vol du dispositif. Ces dernières modifications sont nécessaires pour étendre les futures études vers des molécules alignées par laser. Une coupe du VMIS actuel est montrée à la figure 2.12.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse. Après avoir introduit le système laser FAB de la plateforme ATTOLab, nous avons décrit en détail l'interféromètre. Le principe de fonctionnement et les

### 2.3. Spectromètres

caractéristiques des spectromètres MBES et VMIS ont été ensuite abordés. Enfin, les améliorations apportées au système de stabilisation de l'interféromètre et au VMIS ont été présentées.

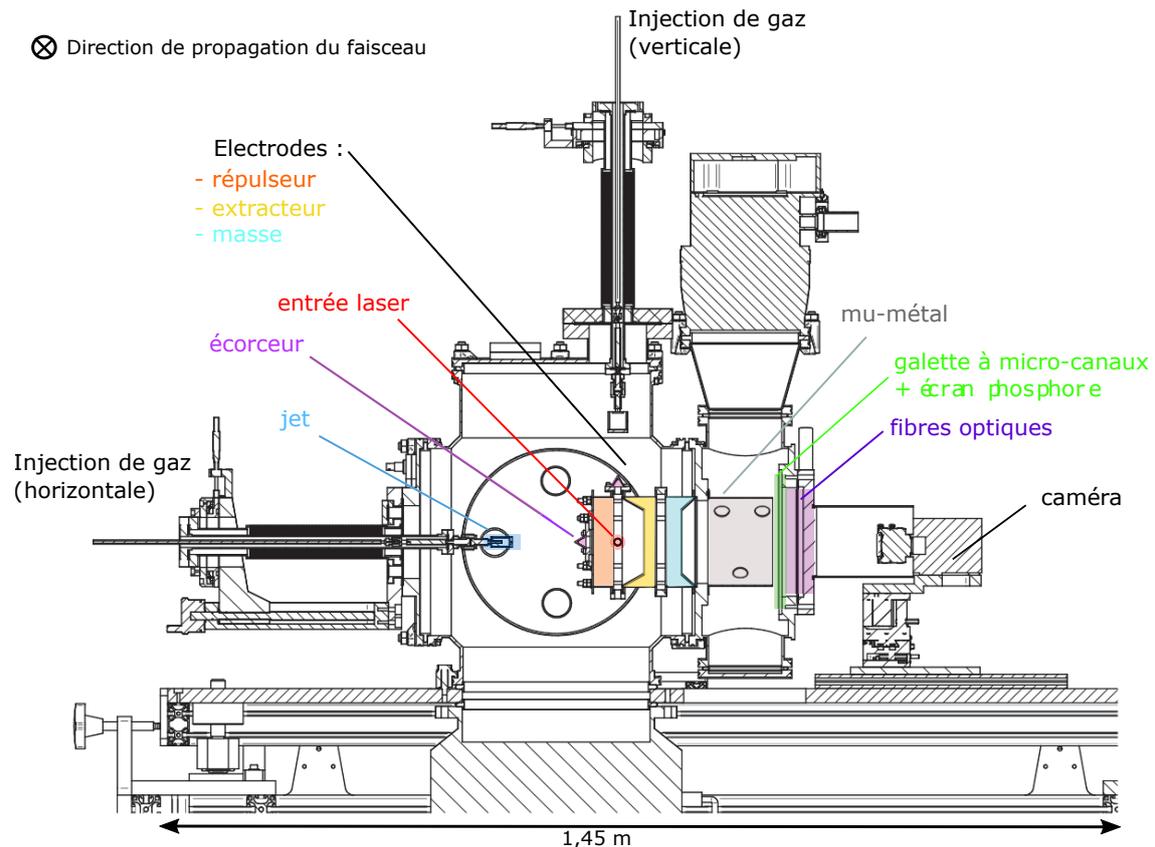


FIGURE 2.11 – **Schéma du VMIS.** Le gaz peut soit être injecté horizontalement, soit à la verticale : les deux configurations possibles sont représentées sur le schéma. La tête d'injection est ici un jet de diamètre  $100\ \mu\text{m}$ , qui peut être remplacé par une vanne pulsée. Les électrodes sont 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 MCP et d'un écran de phosphore émettant à 545 nm suivi d'une matrice de fibres optiques scellées au hublot, qui est ensuite imagée sur une caméra. D'après (Autuori-Genaud, 2021).

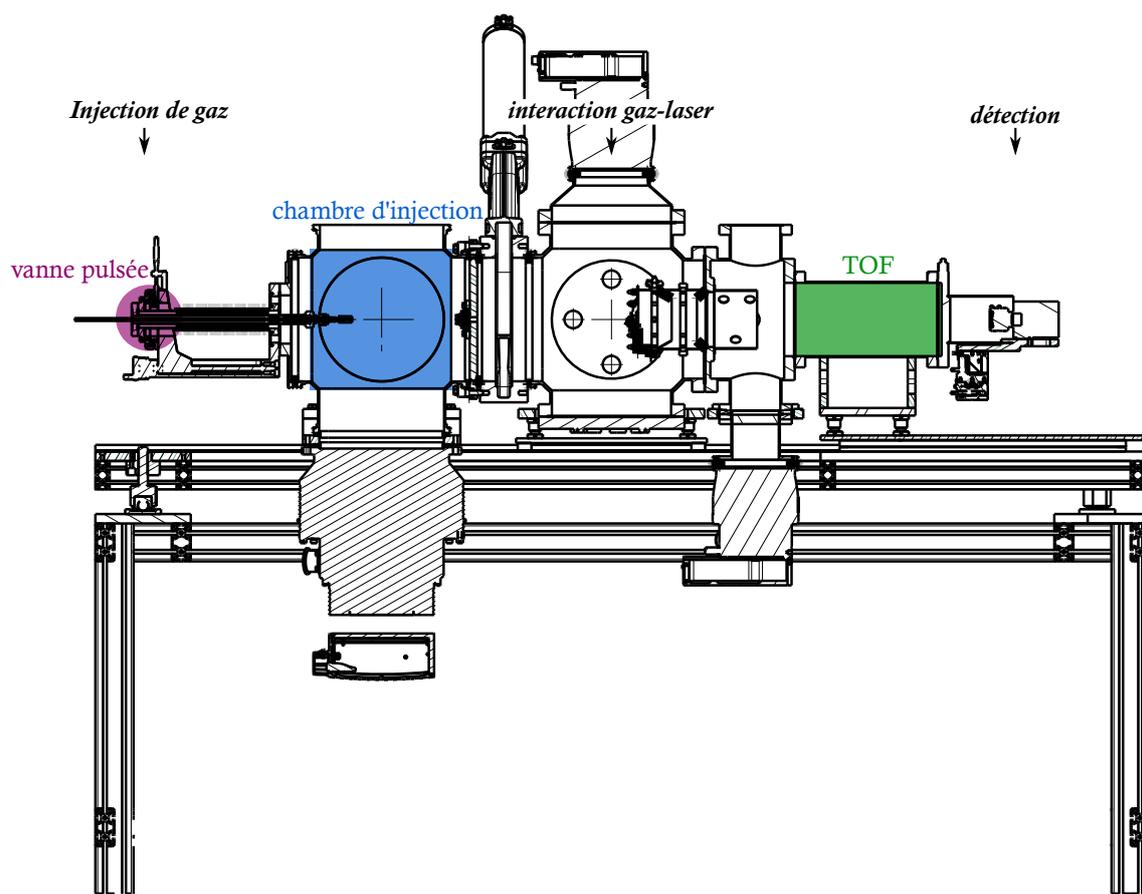


FIGURE 2.12 – Schéma du VMIS avec les améliorations

---

# Spectroscopie RABBIT

## Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une des techniques utilisées dans cette thèse pour étudier la dynamique électronique d'une transition à 2-photons à travers des états proches du seuil d'ionisation dans l'hélium : le RABBIT (*Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photon Transitions*). Cette technique fut initialement développée afin de caractériser temporellement des impulsions ultra-brèves. Nous présentons en introduction ce contexte.

## Métrologie femtoseconde : détection de photons

En raison de leur résolution temporelle de l'ordre de la picoseconde, les systèmes de détection électroniques (photodiodes, caméras, oscilloscopes, etc.) ne permettent pas de déterminer la structure temporelle des impulsions lumineuses sub-picosecondes. Des techniques optiques furent développées afin de résoudre cette problématique. Ces dernières s'appuient sur l'interaction non-linéaire du champ électrique avec un milieu, permettant de combiner/analyser ses différentes composantes spectrales/temporelles. En général, cette non-linéarité est obtenue lors de la propagation d'impulsions lumineuses dans des cristaux non-linéaires de type KDP, BBO ou bien dans des gaz. Le FROG (Kane et Trebino, 1993) (*Frequency Resolved Optical Gating*) qui se place dans le domaine temporel en mesurant un auto-spectrogramme, et le SPIDER (Gallmann et al., 1999) (*Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-Field Reconstruction*) qui se place dans le domaine fréquentiel en mesurant un signal d'interférence, sont les techniques les plus répandues.

Les techniques optiques ne sont cependant pas adaptées pour la caractérisation des impulsions sub-femtosecondes. En effet, les substrats optiques (cristaux non-linéaires,

lames séparatrices, etc.) sont très absorbants/dispersifs dans le domaine XUV. De plus, le flux lumineux nécessaire pour induire les effets non-linéaires *via* les impulsions attosecondes seules n'est généralement pas atteint par le processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE), ce dernier étant de faible rendement. Une première approche pour caractériser les impulsions obtenues *via* GHOE peut être effectuée *in situ* lors du processus de génération. Celle-ci repose sur l'ajout d'un champ faible avec deux fois la fréquence fondamentale du champ utilisé pour la génération. Sa présence induit l'apparition d'harmoniques paires par brisure de symétrie. La phase des harmoniques paires peut-être extraite en variant le délai entre les deux impulsions et permet de reconstruire temporellement l'impulsion XUV correspondante (Dudovich et al., 2006).

Les techniques de métrologie d'impulsion attoseconde les plus répandues utilisent toutefois le caractère fortement ionisant de la radiation XUV. Au lieu d'extraire la structure temporelle des impulsions d'un signal de photons, tel que le font les techniques optiques, celles-ci utilisent la spectroscopie de photoélectrons.

### **Métrologie attoseconde : détection de photoélectrons**

Les premiers spectres générés par GHOE présentent une structure en peigne d'harmoniques impaires du laser fondamental (McPherson et al., 1987 ; Ferray et al., 1988). Leur structure temporelle en train d'impulsions attoseconde fut démontrée expérimentalement par la méthode RABBIT (*Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photon Transitions*) (Paul et al., 2001). En parallèle à ces mesures, des impulsions IR de durée de l'ordre du cycle optique, ont permis de générer des rayonnements avec un spectre XUV continu correspondant à des impulsions attoseconde isolées. Pour caractériser ces dernières, la technique de streaking attoseconde fut développée (Hentschel et al., 2001)(Itatani et al., 2002).

Ces techniques sont basées sur la mesure du spectre de photoélectrons généré par les impulsions attosecondes dans un gaz, en présence d'une impulsion IR, en fonction du délai temporel entre les impulsions XUV et IR, ce que l'on appelle un spectrogramme. Nous les détaillons à présent.

#### *Des techniques pompe-sonde pour les impulsions attosecondes isolées*

Les techniques développées pour déterminer la structure temporelle d'impulsions attoseconde isolées se basent sur un principe pompe-sonde. Une ionisation à 1-photon est induite par l'XUV (pompe), et l'impulsion IR agit sur la propagation du photoélectron dans le continuum (sonde).

La première expérience de streaking est réalisée par (Hentschel et al., 2001). Des impulsions attosecondes isolées sont produites en sélectionnant spectralement la région de coupure (cf. Fig. 1.3) du spectre harmonique généré dans le néon par des impulsions de 7 fs. Le champ électrique de l'impulsion IR, dite de streaking, module

---

temporellement la phase du paquet d'onde électronique (POE) créé dans le continuum par l'XUV. Mairesse et Quéré (Mairesse et al., 2003), avec la technique FROG CRAB, proposent d'interpréter le spectrogramme comme une trace FROG, contenant toute l'information sur l'enveloppe d'intensité et la phase spectrale des impulsions attosecondes. Afin de les déterminer il est possible d'utiliser une variété d'algorithmes itératifs, tel que le PCGPA (*Principal Component Generalized Projection Algorithm*) (Kane et Trebino, 1993).

Une autre technique basée sur la mesure de photoélectrons générés par une impulsion attoseconde sous la perturbation d'un champ électrique IR est la méthode PROOF (*Phase Retrieval by Omega Oscillation Filtering*). Elle est particulièrement adaptée pour la caractérisation d'impulsions attosecondes très large bande (Chini et al., 2010). Le champ IR est de faible intensité, de l'ordre de  $10^{11}\text{W}/\text{cm}^2$  au lieu de  $\sim 10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$  pour le streaking, de façon à ce que le spectre de photoélectrons puisse être décrit par deux termes oscillants avec le délai XUV-IR, l'un à  $\omega_0$ , l'autre à  $2\omega_0$ , avec  $\omega_0$  la pulsation du champ IR. Du terme oscillant à  $\omega_0$ , il est possible d'extraire la phase de l'impulsion attoseconde.

#### *Une technique d'interférométrie quantique : le RABBIT*

Lorsque l'impulsion XUV a une structure spectrale en peigne d'harmoniques, l'ajout du champ IR permet d'induire un schéma interférométrique de POE (Véniard et al., 1996). Le spectre de photoélectrons associé à l'ionisation par l'XUV présente des bandes séparées de  $2\hbar\omega_0$ , avec  $\omega_0$  la pulsation du laser fondamentale, qui correspondent aux transitions induites par l'absorption à 1-photon de chacun des ordres harmoniques. Dans le cas d'une faible intensité IR ( $\sim 10^{11}\text{W}/\text{cm}^2$ ), un seul photon IR peut être absorbé ou émis lorsque les impulsions XUV et IR sont superposées temporellement. Cela donne lieu à l'apparition de bandes supplémentaires dans le spectre de photoélectrons à  $\pm\hbar\omega_0$  des POE créés par seulement l'XUV. Deux harmoniques voisines contribuent alors à une bande satellite (*sideband* en anglais), dont l'amplitude est modulée périodiquement avec le retard entre les impulsions IR et XUV, à la fréquence  $2\omega_0$ . La phase des oscillations a deux contributions : le déphasage entre les deux harmoniques qui participent à la bande satellite, et une phase intrinsèque à l'espèce ionisée correspondant à la différence de phase des dipôles de transition à 2-photons. Cette dernière étant faible et calculable dans le cas d'atomes cibles de gaz rares, la relation de phase des harmoniques peut être mesurée.

Ce type d'expérience interférométrique a été réalisée la première fois par (Paul et al., 2001), avec la mesure des phases relatives de cinq harmoniques consécutives générées dans l'argon, correspondant à la production d'un train d'impulsions de 250 as, espacées de 1.35 fs. Cette mesure est au cœur du prix Nobel de physique attribué à Pierre Agostini en 2023. Ultérieurement, la technique fut nommée RABBIT par (Muller, 2002).

### **Accès à la dynamique électronique de photoionisation**

Les techniques développées dans l'objectif de caractériser les impulsions attosecondes ont par la suite été généralisées à l'étude de la dynamique de photoionisation, objet de cette thèse. En effet, au lieu de déterminer les propriétés du rayonnement XUV à partir du signal de photoélectrons, il est possible de calibrer pour les phases harmoniques et ainsi de déterminer les propriétés intrinsèques des POE et de mesurer en particulier des délais d'ionisations, à partir de la phase des dipôles de transition à 2-photons.

La dynamique électronique fut sondée dans des systèmes solides (Cavaliere et al., 2007 ; Ossiander et al., 2018), moléculaires (Haessler et al., 2009 ; Huppert et al., 2016 ; Beaulieu et al., 2017 ; Vos et al., 2018), et atomiques (Schultze et al., 2010 ; Palatchi et al., 2014 ; Sabbar et al., 2015). Un intérêt s'est notamment porté sur l'étude de la photoionisation à travers des états résonants, où l'évolution de la phase spectrale des POE est particulièrement rapide et rend compte d'une dynamique riche. Par exemple, des études ont été réalisées sur des résonances d'auto-ionisation (Beutler, 1935 ; Fano, 1961) de gaz rares (Kotur et al., 2016 ; Gruson et al., 2016 ; Barreau et al., 2019 ; Busto et al., 2019 ; Turconi et al., 2020), ainsi que sur des résonances de forme (Dehmer, 1972) de molécules telles que le protoxyde d'azote (Huppert et al., 2016).

Dans cette thèse, une extension de la technique RABBIT a été utilisée. Elle associe la résolution spectrale apportée par le Rainbow RABBIT (Gruson et al., 2016) qui permet la reconstruction des POE structurés par des résonances très fines, avec la résolution angulaire de la photoémission conférée par un spectromètre à imagerie de vitesse (VMIS). Il a alors été possible de décrire de façon complète la dynamique électronique du processus d'ionisation de l'hélium à 2-photons à travers des résonances proches du seuil (Autuori et al., 2022). Les résultats sont présentés dans le chapitre 4.

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

Pour aborder le RABBIT, nous allons dans un premier temps décrire en quoi le schéma d'interférométrie spectrale sur lequel il repose permet d'accéder à des informations sur les photons XUV impliqués. Le schéma interférométrique est présenté à la figure 3.1.

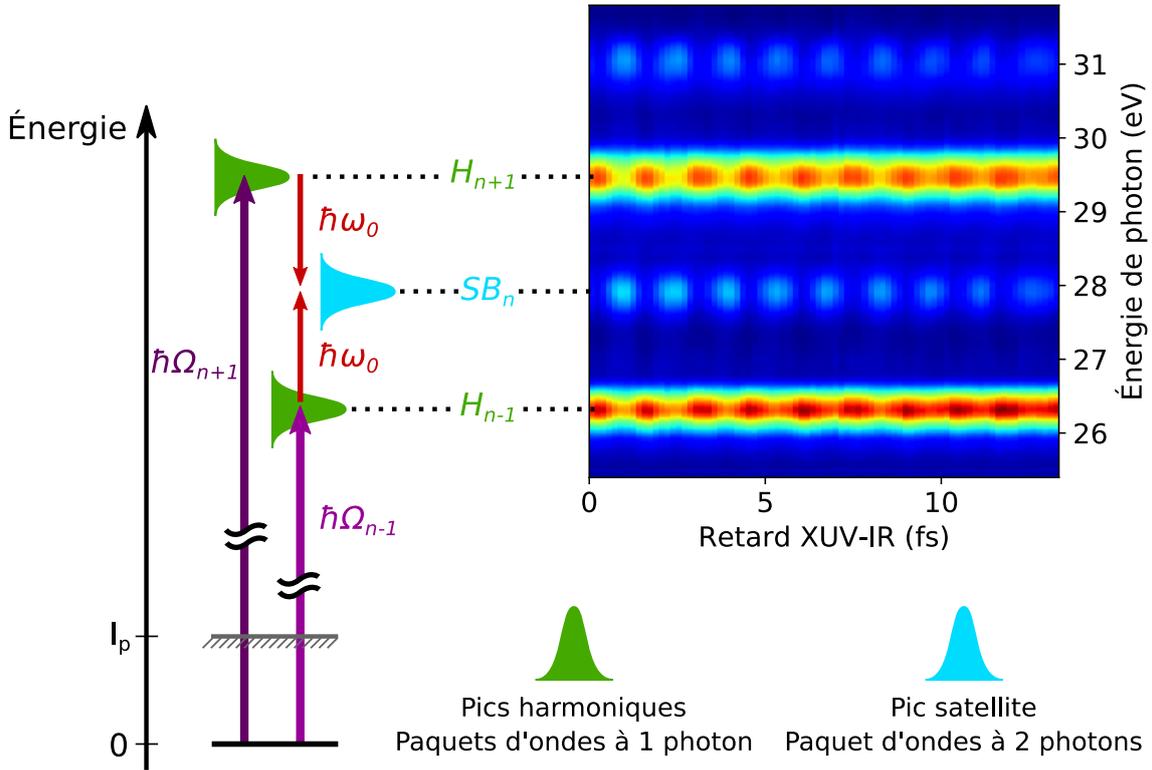


FIGURE 3.1 – **Principe de la technique RABBIT.** D'après (Platzer, 2020).

La technique RABBIT ne permet de caractériser temporellement que des impulsions XUV dont la structure spectrale est en peigne d'harmoniques. Une telle impulsion, générée par GHOE avec un laser IR de pulsation  $\omega_0$ , est composée de photons d'énergie :

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

avec  $n$  un entier pair, et  $\Omega_{n+1}$  la pulsation de l'harmonique d'ordre  $n+1$ .

Un spectromètre à électrons, tel qu'une bouteille magnétique (MBES), nous permet de mesurer le spectre du rayonnement étudié *via* l'ionisation d'un gaz rare. Chaque composante spectrale du rayonnement  $\Omega_{n+1}$ , associée à une énergie supérieure au potentiel d'ionisation  $I_p$  de l'atome ionisé, induit l'émission d'une population d'électrons d'énergie cinétique :

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

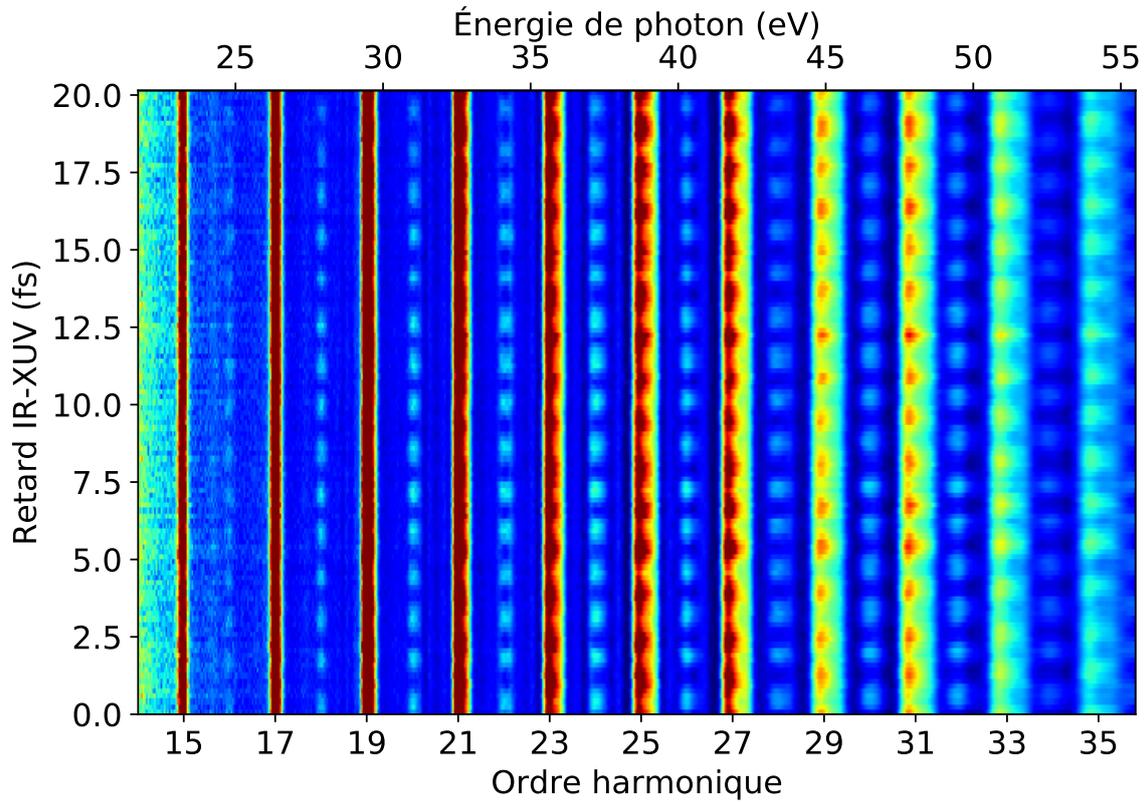


FIGURE 3.2 – **Spectrogramme RABBIT.** Les harmoniques sont générées et détectées dans le néon. Le signal est détecté au MBES. D'après (Platzer, 2020).

Dans la technique RABBIT, la phase relative d'harmoniques d'ordre impair consécutifs est extraite de l'interférence des POE associés. Ne pouvant interférer que s'ils ont la même énergie cinétique, le champ XUV d'intérêt est combiné au laser fondamental IR de manière à induire par transitions à 2-photons des répliques de ces POE dans le même état final. L'intensité IR est telle qu'un seul photon est absorbé ou émis, typiquement de l'ordre de  $10^{10-11} \text{W.cm}^{-2}$ . Un nouveau signal de photoélectrons est alors détecté, d'énergie cinétique  $SB_n$ , qui provient des chemins quantiques impliquant des harmoniques d'ordres  $(n-1)$  et  $(n+1)$  tel que respectivement :

- absorption d'un photon XUV d'ordre harmonique  $(n-1)$   
& absorption d'un photon IR
- absorption d'un photon XUV d'ordre harmonique  $(n+1)$   
& émission stimulée d'un photon IR

Finalement, lorsque les impulsions XUV et IR sont superposées temporellement dans la zone d'interaction d'un spectromètre, le signal mesuré est composé de bandes aux énergies  $H_{n+1}$  et de bandes dites « satellites » (*sidebands* en anglais) aux énergies d'ordres pairs des harmoniques du laser fondamental  $SB_n$ .

### 3.1. Caractérisation temporelle de trains d'impulsions attosecondes

---

Un spectrogramme, collection des spectres mesurés à plusieurs délais entre les impulsions XUV et IR, est montré à la figure 3.2. Le processus d'interférence entre les deux types de chemins quantiques est responsable de l'oscillation temporelle des signaux mesurés aux niveaux des bandes harmoniques et satellites. Le signal d'interférence impliquant deux photons IR, de pulsation  $\omega_0$ , l'amplitude des bandes satellites peut s'exprimer telle que :

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

avec  $A_n$  l'intensité moyenne de la bande satellite,  $B_n$  l'amplitude de l'oscillation de pulsation  $2\omega_0$  et  $\tau$  le retard entre les impulsions IR et XUV.

Le terme de phase de l'oscillation comporte deux contributions : l'une est apportée par le rayonnement XUV  $\Delta\phi_n^{XUV}$ , tandis que l'autre provient du milieu ionisé  $\Delta\phi_n^A$ . La première rend compte de la différence de phase entre les harmoniques d'ordre impairs consécutifs,  $\Delta\phi_n^{XUV} = \phi_{n+1} - \phi_{n-1}$ . Ce déphasage est directement associé au processus de génération : chaque composante spectrale du rayonnement harmonique peut être associée à une trajectoire électronique avant la recombinaison radiative, et par extension, à une certaine phase accumulée lors de l'excursion dans le continuum (cf. Fig. 1.2). Dans le domaine temporel, cela se manifeste par une dérive de fréquence, l'atto-chirp (Mairesse et al., 2003 ; Kazamias et Balcou, 2004).  $\Delta\phi_n^{XUV}$  est alors la grandeur à extraire du signal d'interférence pour caractériser temporellement le rayonnement.

La seconde contribution à la phase reflète les propriétés du milieu ionisé par le rayonnement XUV.  $\Delta\phi_n^A$  correspond à la différence de phase des dipôles de transition à 2-photons XUV+IR. Notons que le superscript « A » insiste sur l'héritage « atomique » de cette phase, i.e., cette phase fut, à l'origine du RABBIT, dénommée « phase atomique » car provenant de l'atome de détection. Bien évidemment, lorsque le RABBIT fut généralisé à d'autres systèmes, moléculaires ou solides, l'appellation dut être modifiée. Cette phase est la grandeur d'intérêt lors de l'application du schéma RABBIT pour sonder la dynamique de photoionisation d'un système. Nous l'explicitons par la suite.

Comme nous pouvons le voir sur le spectrogramme (Fig. 3.2), l'oscillation des bandes satellites va de pair avec celle des bandes harmoniques. Cette observation s'explique par la conservation du nombre total d'électrons : les bandes harmoniques  $H_{n\pm 1}$  sont déplétées au profit des bandes satellites  $SB_n$ . Le champ d'habillage permet une redistribution en énergie des électrons émis par le rayonnement XUV, mais n'est pas assez intense pour produire des électrons additionnels. Ainsi, nous considérons (en première approximation) l'oscillation temporelle des bandes harmoniques comme étant en opposition de phase par rapport à celle des bandes satellites, comme décrit

par l'expression 3.3.

Lors du développement du RABBIT dans un objectif de caractérisation du rayonnement harmonique, la phase atomique  $\Delta\phi_n^A$  a été soit négligée, soit considérée comme connue d'après des calculs théoriques (Paul et al., 2001). Mettons nous dans ce cas. Il est alors possible d'extraire le déphasage entre les harmoniques d'ordres  $(n-1)$  et  $(n+1)$ , qui peut être approximé par la dérivée spectrale de la phase  $\phi$  du rayonnement harmonique :

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

En développant la phase  $\phi$  à l'ordre 2 autour de  $\Omega_0$ , la pulsation centrale de l'impulsion XUV, on a :

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

$\phi_0$ , nommée CEP (*Carrier-Envelope Phase*), décrit le déphasage entre l'enveloppe de l'impulsion XUV et sa porteuse. La phase  $\phi_1$  correspond au délai temporel (retard de groupe) séparant l'impulsion XUV de celle IR utilisée pour sa génération. Enfin, le terme d'ordre 2 de la phase est celui qui rend compte de la structure du rayonnement XUV étudié (Mairesse et al., 2003 ; Kazamias et Balcou, 2004). En effet, elle est une mesure de la synchronisation de ses différentes composantes spectrales (harmoniques). Il est ainsi nécessaire de déterminer  $\phi_2$  afin de caractériser la structure temporelle du rayonnement issu du processus GHOE.

Sous l'hypothèse d'une phase atomique négligeable, la phase extraite du RABBIT à la fréquence  $2\omega_0$  correspond à la dérivée spectrale de la phase du rayonnement XUV :

$$\boxed{\frac{\partial \phi}{\partial \omega} = \phi_1 + \underbrace{\phi_2}_{\Delta\phi_n^{XUV}} (\omega - \Omega_0)} \quad (3.6)$$

Afin d'illustrer le comportement linéaire du retard de groupe du rayonnement XUV, la phase des oscillations extraite pour plusieurs bandes satellites est tracée à la figure 3.3 en fonction de l'ordre harmonique  $n$ . Ce résultat est obtenu en générant le rayonnement dans le néon et en le détectant dans le même gaz. Le choix du néon comme gaz de détection dans le spectromètre s'explique par sa phase atomique  $\Delta\phi^A$  suffisamment faible sur la largeur du spectre harmonique, hormis la présence des résonances d'ionisation de la couche 2s (Chan et al., 1992). Alors, la phase observée à la figure 3.3 peut être attribuée à celle du rayonnement ionisant.

Dans le RABBIT "classique", bandes satellites sont intégrées sur toute leur largeur

### 3.1. Caractérisation temporelle de trains d'impulsions attosecondes

spectrale dans le but d'optimiser le rapport signal sur bruit. Deux stratégies peuvent alors être adoptées pour accéder à la phase des oscillations à partir du signal d'interférence mesuré :

- Interpoler le signal avec la fonction trigonométrique Eq. 3.3 de paramètres  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $\omega_0$  et la phase  $\Delta\phi_n^{XUV} + \Delta\phi_n^A$ . L'avantage de cette méthode est la simplicité de réalisation. Elle permet notamment de déterminer facilement l'incertitude sur la phase extraite, donnée par la déviation standard associée à l'interpolation.
- Faire l'analyse fréquentielle du signal en y appliquant la transformée de Fourier. Dans ce cas, la phase d'intérêt est celle extraite à la fréquence  $2\omega_0$ . Cette méthode est plus robuste que la simple interpolation. En effet, elle n'est pas sensible aux signaux additionnels (bruit) associés à d'autres pulsations que  $2\omega_0$ .

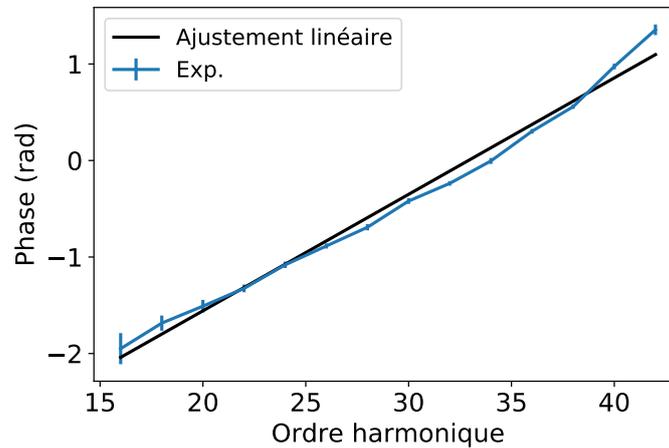


FIGURE 3.3 – Phase des bandes satellites (en bleu) en fonction de l'ordre harmonique. Interpolation linéaire (en noir). Le rayonnement XUV est généré et détecté dans le néon.

L'évolution linéaire de la phase spectrale extraite des bandes satellites ( $\frac{\partial\phi}{\partial\omega}$ ), observée à la figure 3.3, confirme l'hypothèse sur l'évolution quadratique de  $\phi$  en fonction de l'énergie de photon. Ce comportement de la phase a été identifié pour la première fois par (Mairesse et al., 2003) ainsi que par (Kazamias et Balcou, 2004).

La composante de la phase qui mesure la synchronisation des composantes spectrales du rayonnement XUV,  $\phi_2$  dans Eq. 3.6, correspond au coefficient directeur de l'interpolation linéaire faite à la figure 3.3 :  $\phi_2 = 0.011 \text{ fs}^2$ , soit 0.12 rad par ordre harmonique. Alors, le délai attoseconde entre deux bandes satellites (séparées de  $2\hbar\omega_0$ ), ou deux composantes spectrales du rayonnement, est  $\Delta t = 0.24/2\omega_0 = 51 \text{ as}$ . Le résultat obtenu est en accord avec les valeurs de (Mairesse et al., 2003), malgré la dispersion négative introduite par le filtre Al de notre dispositif expérimental qui réduit en principe le  $\Delta t$  mesuré (López-Martens et al., 2005).

Il n'est pas possible d'accéder à la phase  $\phi_1$  simplement en extrayant l'ordonnée à l'origine de l'interpolation linéaire de la phase des oscillations comme pourrait le suggérer l'expression 3.6. En effet, étant définie comme le retard de groupe des harmoniques par rapport à l'IR de génération, sa mesure nécessite d'avoir une référence de phase absolue entre les impulsions IR d'habillage et de génération (synchronisées intrinsèquement avec l'XUV). Une fois le filtre Al retiré de façon à laisser l'IR de génération se co-progager à l'XUV, cette référence peut être déduite de l'interférence des impulsions IR au niveau de la zone d'interaction du spectromètre. La référence est alors la phase des oscillations à  $\omega_0$  des bandes satellites. Finalement,  $\phi_1$  est obtenue en soustrayant la référence issue de l'étude des oscillations à  $\omega_0$  de la phase extraite à  $2\omega_0$  (Mairesse et Quéré, 2005).

Une autre stratégie qui peut être envisagée est d'étudier la modulation de l'efficacité de génération harmonique à  $\omega_0$  en faisant passer l'IR d'habillage dans le milieu de génération (Dinu et al., 2003 ; Mairesse et al., 2003). Le dispositif expérimental utilisé pour la spectroscopie RABBIT sur la ligne SE1 d'ATTOLab est plus adapté à la première méthode où seulement le filtre Al est à déplacer, contrairement à cette dernière qui appellerait davantage d'adaptations du dispositif.

La phase  $\phi_1$  étant un retard de groupe, la connaissance de  $\phi_2$  est suffisante pour reconstruire la structure temporelle du train d'impulsion attoseconde, montrée à la figure 3.4. Le profil temporel de l'XUV (Fig. 3.4 (b)) est obtenu par l'application de la transformée de Fourier inverse sur les phases et amplitudes des harmoniques (Fig. 3.4 (a)). Les intensités des bandes harmoniques ont été modélisées en considérant un plateau constant et une énergie de coupure à l'harmonique 29 de façon à correspondre aux conditions expérimentales.

Notons que la technique RABBIT ne permettait pas de reconstruire le train d'impulsions mais plutôt de fournir une valeur moyenne de durée d'impulsions du train. Dans le processus d'analyse du signal d'interférences, les bandes harmoniques/satellites sont intégrées spectralement avant l'étude de leurs oscillations. Or, considérer les harmoniques infiniment fines spectralement correspond à considérer le train d'impulsion associé infini temporellement. Cela implique que le train reconstruit par RABBIT est formé d'impulsions identiques dont le profil temporel est celui moyen des impulsions du train sondé. L'approximation de finesse spectrale des harmoniques n'est valide expérimentalement que lorsque le délai entre les impulsions IR et XUV est varié sur une plage très inférieure à l'enveloppe de l'impulsion XUV (ou en pratique de sa corrélation croisée avec l'impulsion IR).

La largeur spectrale de l'impulsion IR d'habillage est aussi négligée dans le RABBIT. Cette technique est en effet basée sur l'hypothèse que l'ajout de l'IR crée des répliques parfaites des POE formés par l'absorption de l'XUV. Cependant, les impulsions IR uti-

### 3.1. Caractérisation temporelle de trains d'impulsions attosecondes

lisées dans l'expérience sont relativement courtes, typiquement 25 fs, et sont associées à un spectre de quelques dizaines de nanomètres. L'hypothèse forte de photon IR infiniment fin spectralement engendre alors des effets dit « d'impulsion finie » (*finite pulse effects* en anglais), mis en évidence par (Jiménez-Galán et al., 2016) et (Busto et al., 2018) dans le cas de résonances intermédiaires, telles que des résonances de Fano. Dans le cas de l'ionisation dans un continuum "lisse", la largeur spectrale des impulsions IR, bien inférieure à celle des impulsions XUV reste négligeable.

L'influence des facteurs expérimentaux sur la résolution de la technique RABBIT est étudiée par (Isinger et al., 2019). Il est notamment évoqué l'impact important de l'instabilité temporelle de l'interféromètre qui conduit à une variation du délai entre les impulsions. Les dispositifs expérimentaux sont alors généralement dotés de systèmes de stabilisation, telle qu'une boucle de rétroaction. Des améliorations dans ce sens ont été faites lors de cette thèse. Elles sont décrites dans le chapitre 2 (section 2.2). Nombre d'autres paramètres influant sur la mesure de la durée d'impulsion XUV sont identifiés, tels que les distributions spatiale et temporelle des impulsions XUV, couplées (Bourassin-Bouchet et al., 2013 ; Wikmark et al., 2019), dont le front d'onde doit correspondre au mieux à celui de l'IR d'habillage (López-Martens et al., 2005).

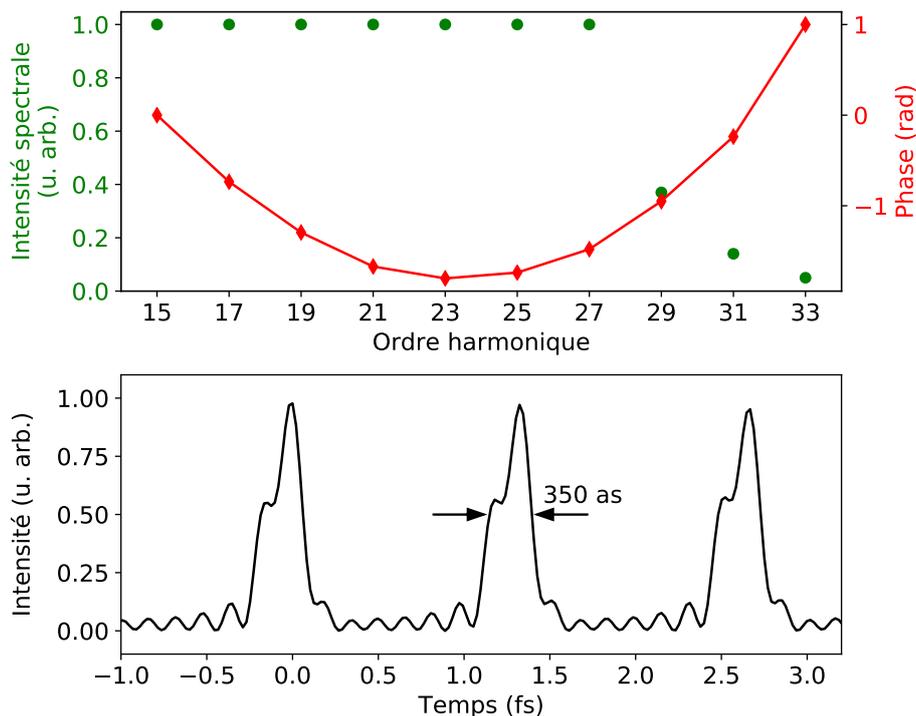


FIGURE 3.4 – **Reconstruction du train d'impulsion attosecondes.** (haut) Intensités modèles utilisées pour la reconstruction temporelle (points verts) et phases extraites du spectrogramme de la figure 3.2 (losanges rouges). (bas) Reconstruction temporelle du train d'impulsions attosecondes. Les impulsions sont séparées d'une demi-période laser, soit 1.3 fs et sont larges de 350 as. D'après Platzer (2020).

## 3.2 Dynamique de photoionisation à 2-photons

Nous décrivons à présent comment la technique RABBIT, en induisant l'interférence de POE associés à des transitions à 2-photons, permet de sonder la dynamique de photoémission d'un système à travers l'analyse du spectrogramme.

### 3.2.1 Délai d'ionisation

Le signal des bandes satellites oscille avec le délai entre les impulsions XUV et IR (Eq. 3.3). Les phases extraites à  $2\omega_0$  correspondent aux différences des phases associées aux transitions à 2-photons réalisées par des composantes spectrales consécutives de l'XUV. Ces phases rendent compte à la fois des caractéristiques du rayonnement et du système qu'il ionise :

- $\Delta\phi_n^{XUV}$  rend compte de la différence de phase entre les harmoniques.
- $\Delta\phi_n^A$  décrit les transitions électroniques du système photoionisé.

Nous avons vu que la contribution du rayonnement harmonique  $\Delta\phi_n^{XUV}$  était responsable du comportement linéaire global des phases extraites par la technique RABBIT (Fig. 3.3). Elle reflète la dérive de fréquence attoseconde, dit l'atto-chirp. La déviation à la linéarité de la phase extraite des bandes satellites a deux causes. Elle peut être due à la présence d'ordres supérieurs de la phase harmonique ( $\phi_3, \phi_4$ , etc.) probablement faibles (cf. Chap1). Cette contribution est toutefois négligeable par rapport à celle introduite par le processus de photoionisation,  $\Delta\phi_n^A$ .

Le terme  $\Delta\phi_n^A$  correspond à la différence de phase des dipôles de transition à 2-photons. En utilisant un développement asymptotique des fonctions d'ondes impliquées dans la transition à 2-photons, il a été montré que ce terme peut être approximé en la somme des contributions associées aux transitions à 1-photon par l'XUV (état lié  $\rightarrow$  continuum) et par l'IR (continuum  $\rightarrow$  continuum) (Klünder et al., 2011) :

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

avec  $\Delta\eta_n = \eta_{n+1} - \eta_{n-1}$  le déphasage qu'un POE produit par une transition à 1-photon accumulerait lors de sa diffusion sur le potentiel de l'ion parent, et  $\Delta\phi_n^{CC} = \phi_{n+1}^{CC} - \phi_{n-1}^{CC}$  le déphasage introduit par les transitions dans le continuum; ce dernier terme est universel et ne dépend pas du système ionisé car il est induit par le potentiel à longue portée (coulombien) (Dahlström et al., 2013).

Afin d'extraire les termes qui décrivent les transitions électroniques, il faut être en mesure de connaître la contribution du champ harmonique  $\Delta\phi_n^{XUV}$ . La stratégie la plus intuitive consiste à caractériser préalablement le rayonnement XUV dans un gaz de

### 3.2. Dynamique de photoionisation à 2-photons

---

référence dont la réponse spectrale demeure constante ou est connue, comme c'est le cas avec le néon. Une première alternative consiste à ioniser un mélange du gaz de référence et du gaz d'étude dans le spectromètre à électrons (Sabbar et al., 2015). Si l'on est capable d'identifier les bandes latérales correspondant à chacun des deux gaz, la différence des phases obtenues pour le même ordre de bande satellite (i.e. pour les mêmes ordres harmoniques) supprime la contribution (identique) des phases harmoniques. La même stratégie est appliquée pour mesurer la différence de phase correspondant à l'ionisation de différentes sous-couches du gaz d'étude (Isinger et al., 2017 ; Alexandridi et al., 2021). Le fait que la référence soit interne dans cette méthode permet de renforcer l'exactitude sur la contribution de l'XUV retirée. Une dernière alternative consiste à mesurer la référence et le système d'intérêt simultanément dans deux spectromètres différents. Cette méthode permet une grande flexibilité et évite les problèmes de recouvrements spectraux mais au coût de lourds développements expérimentaux (Lucarelli et al., 2020). Cette méthode a été utilisée pour calibrer les résultats du RABBIT résonant présentés au chapitre 4.

Dans le cas où l'ionisation n'est pas réalisée à travers des résonances fines (jusqu'à quelques dizaines de meV) par rapport aux harmoniques (quelques centaines de meV), le déphasage  $\Delta\eta_n$  résultant de la diffusion du POE sur le potentiel peut être interprété comme un délai de groupe et correspond au délai de Wigner (cf. Chap.1, section 1.2.1) :

$$\tau_n^w = \frac{\Delta\eta_n}{2\omega_0} \quad (3.8)$$

#### 3.2.2 Le Rainbow RABBIT : étude de résonances fines

La présence de résonances électroniques à proximité des états intermédiaires du schéma RABBIT structure la dynamique de photoémission. En effet, la phase du dipôle de transition à travers l'état résonant évolue rapidement. Par conséquent, la dynamique d'ionisation ne peut plus être simplement décrite par un retard de groupe. L'intégration spectrale de ces bandes entraverait la résolution de la dynamique électronique particulièrement complexe au niveau de la résonance. Il est essentiel de pouvoir extraire l'évolution de la phase au sein d'une bande satellite, ce que la technique RABBIT dans sa formulation originale ne permet pas. Cette section présente deux adaptations qui permettent d'étudier le cas de résonances fines par rapport à la largeur des harmoniques. La première se base sur les propriétés spectrales du rayonnement ionisant, la seconde sur la résolution spectrale du signal d'interférence.

La première technique consiste à faire une collection de traces RABBIT qui sondent les différentes parties spectrales de la résonance. Les harmoniques sont pour cela rendues plus fines en diminuant la largeur spectrale de l'impulsion IR génératrice. Puis,

une trace RABBIT est mesurée pour plusieurs énergies de photon XUV et IR, contenues dans la largeur spectrale de la résonance. La collection des phases extraites à chaque énergie permet finalement de reconstruire le comportement de la phase atomique  $\Delta\phi_n^A$  au niveau de la résonance. Réaliser un scan RABBIT spectral le long d'une résonance en accordant la source XUV a, en particulier, abouti à 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), ainsi que des résonances  $2s^{-1}3p$ ,  $2s^{-1}4p$ , et  $2s^{-1}4s$  dans le néon (Barreau et al., 2019).

La seconde technique, appelée Rainbow RABBIT, est proposée par (Gruson et al., 2016) en 2016 pour sonder la résonance  $2s2p$  de l'hélium. Elle dévie du RABBIT conventionnel au niveau du traitement des données. En effet, les bandes satellites ne sont plus intégrées spectralement avant l'analyse fréquentielle. A chaque point de mesure en énergie, l'amplitude et la phase sont extraites de l'oscillation. Ce RABBIT résolu spectralement nécessite toutefois des précautions expérimentales particulières pour garantir un très bon signal sur bruit. La résolution spectrale est notamment bornée par le spectromètre à électrons utilisé (Gruson et al., 2016) et par la largeur spectrale de l'IR d'habillage (Busto et al., 2018). Le Rainbow RABBIT a été utilisé dans cette thèse.

La technique RABBIT, et son extension le Rainbow RABBIT, fait interférer des chemins quantiques d'excitation deux-à-deux,  $(H_{n-1} + 1(\text{IR}))$  et  $(H_{n+1} - 1(\text{IR}))$ . La bande satellite  $SB_n$  est porteuse de l'information sur les amplitudes et phases relatives des dipôles des deux transitions à 2-photons. Une transition déjà caractérisée peut être prise comme référence pour sonder la seconde. Dans l'étude sur l'hélium présentée dans ce manuscrit, le dipôle de la transition à 2-photons  $(H_{15} + 1)$  à travers les états liés  $1snp$  ( $n=3$  à  $5$ ) est reconstruit suite à l'étude du signal d'interférence  $SB_{16}$  de cette transition avec  $(H_{17} - 1)$  prise comme référence. Voyons comment accéder au dipôle de la transition  $(H_{15} + 1)$ ,  $\mathcal{A}_{15+1}$ , à partir du signal  $SB_{16}$  :

$$SB_{16}(\tau, E) = |\mathcal{A}_{15+1}(E)|^2 + |\mathcal{A}_{17-1}(E)|^2 + 2|\mathcal{A}_{15+1}(E)| |\mathcal{A}_{17-1}(E)| \cos[2\omega_0\tau - \Delta\chi_{16}(E)] \quad (3.9)$$

avec  $\tau$  le délai entre les impulsions IR-XUV,  $|\mathcal{A}_{15+1}(E)|$  et  $|\mathcal{A}_{17-1}(E)|$  les amplitudes de transition associées aux POE  $(H_{15} + 1)$  et  $(H_{17} + 1)$  respectivement, et  $\Delta\chi_{16}(E)$  rend compte de leur phase relative.

### Mesure de la phase de la transition résonante $(H_{15} + 1)$

Développons la phase extraite des oscillations à  $2\omega_0$  du signal d'interférence afin d'y faire apparaître sa composante  $\phi_{15}^A$ , affectée par la dynamique électronique du chemin d'excitation résonant :

$$\Delta\chi_{16}(E) = \Delta\phi_{16}^{XUV}(E) + \Delta\phi_{16}^A(E) \quad (3.10)$$

$$= \phi_{17}(E) - \phi_{15}(E) + \phi_{17}^A(E) - \phi_{15}^A(E) \quad (3.11)$$

$\phi_{15}^A(E)$ , structurée par le passage à travers l'état lié  $1snp$ , a une variation spectrale rapide. Elle peut être extraite de la phase totale des oscillations sous réserve de faire les approximations suivantes :

- Même dépendance spectrale des phases des harmoniques  $H_{15}$  et  $H_{17}$ . Le déphasage des harmoniques  $\phi_{17}(E) - \phi_{15}(E)$  est alors une constante.
- Dépendance spectrale de la transition de référence négligeable devant celle de la transition résonante. La phase  $\phi_{17}^A(E)$  est considérée comme constante en énergie.

Dans ce cas, la variation spectrale de la phase de la transition étudiée correspond directement à celle des oscillations de la bande satellite :

$$\Delta\chi_{16}(E) = -\phi_{15}^A(E) + C \quad (3.12)$$

avec  $C$  une constante qui peut être facilement déterminée loin de la résonance où ses effets se sont dissipés.

#### Mesure du module de la transition résonante ( $H_{15} + 1$ )

D'après l'expression de la modulation de la  $SB_{16}$  (Eq. 3.9), l'amplitude de la transition résonante  $|\mathcal{A}_{15+1}(E)|$  peut être déduite de la composante continue et de l'amplitude à  $2\omega_0$  de la bande satellite. Néanmoins, il se trouve que la composante continue ne peut pas être mesurée expérimentalement de façon fiable à cause de contributions de signaux parasites. Une méthode est alors d'extraire l'amplitude du POE non-résonant  $|\mathcal{A}_{17-1}(E)|$  de l'oscillation à  $2\omega_0$ , soit de la bande satellite voisine  $SB_{18}$  (non-résonante) soit de  $SB_{16}$ , cette dernière mesurée dans un gaz tel que l'argon où les transitions en jeu ne sont pas résonantes. C'est ce qui a été fait dans l'étude sur l'hélium présentée au chapitre 4.

Finalement, sous réserve de validité des approximations énoncées dans cette section, la dépendance spectrale de la phase et du module de transition de l'élément de matrice de transition à 2-photons d'intérêt peut être extraite de l'étude de l'oscillation à  $2\omega_0$  de la bande satellite. Il est possible d'en déduire la dépendance temporelle du POE en y appliquant la transformée de Fourier. Le Rainbow RABBIT impose des exigences plus élevées en termes de conditions expérimentales par rapport au RABBIT "classique", étant donné qu'il nécessite une résolution spectrale très élevée du signal dans les bandes satellites.

### 3.2.3 Le Rainbow RABBIT résolu angulairement, vers une caractérisation complète de la photoionisation

Nous avons introduit la technique RABBIT comme permettant d'accéder à la dynamique électronique à partir de l'analyse de la modulation d'un signal mesuré avec un spectromètre qui image les énergies cinétiques des photoélectrons. Avec le type de spectromètre à électrons considéré (MBES), les particules émises suite à l'ionisation du gaz d'intérêt sont toutes contraintes de se propager jusqu'au détecteur suivant une direction commune. Dans ce cas, nous n'avons pas accès à une description spatiale de la photoémission. Or, le délai d'ionisation peut dépendre de la direction d'émission des photoélectrons. Cette direction est repérée par un angle défini par rapport à l'axe de polarisation du laser IR. Voyons comment introduire la dépendance angulaire de la dynamique électronique dans la spectroscopie RABBIT.

#### 3.2.3.1 Description de la distribution spatiale des photoélectrons

Afin de résoudre angulairement la dynamique de photoionisation, il faut tout d'abord utiliser un appareil de mesure donnant accès à la distribution angulaire par rapport à la polarisation du champ ionisant. Dans le contexte de cette thèse, nous utilisons un VMIS (*Velocity Map Imaging Spectrometer*) (Eppink et Parker, 1997), qui projette la distribution spatiale des photoélectrons sur un détecteur plan. La dépendance angulaire des délais d'ionisation est déduite du signal mesuré par une projection sur la base des polynômes de Legendre. Cette projection des oscillations RABBIT, utilisée dès les travaux de (Aseyev et al., 2003), est détaillée par (Joseph et al., 2020) à partir de mesures dans un COLTRIMS. Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus par la description en polynômes de Legendre de la bande satellite.

Considérons la photoionisation par des impulsions polarisées linéairement d'un atome dont le potentiel est isotrope. Dans ce cas, la distribution angulaire de la photoémission est indépendante de l'angle azimutal  $\phi$  et l'intensité du signal mesuré est fonction de l'angle d'émission des particules  $\theta$  :

$$I(E, \theta, \tau) = A(E, \theta) + B(E, \theta) \cos[2\omega_0 \tau - C(E, \theta)] \quad (3.13)$$

avec  $A(E, \theta)$  la valeur moyenne,  $B(E, \theta)$  l'amplitude et  $C(E, \theta)$  la phase d'oscillation à  $2\omega_0$  mesurées en fonction de  $\tau$ , délai IR-XUV, pour des photoélectrons d'énergie  $E$  émis à l'angle  $\theta$  repéré par rapport à l'axe de polarisation des impulsions.

La signature de la dynamique électronique est contenue dans les termes  $B(E, \theta)$  et  $C(E, \theta)$ . Nous allons les exprimer en fonction des coordonnées du signal de photoélectrons. La méthode décrite ici est dite « analytique ». Les expressions explicites de  $B(E, \theta)$  et  $C(E, \theta)$  découlent de la décomposition du signal sur la base des polynômes

de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  :

$$I(E, \theta, \tau) = \sum_{l=0}^N h_l(E, \tau) P_l(\cos \theta) \quad (3.14)$$

La base des polynômes de Legendre est particulièrement pertinente pour décrire le signal portant l'information spatiale de la photoémission. Elle est souvent introduite en physique pour simplifier les problèmes ayant une symétrie axiale où la grandeur étudiée est indépendante de l'angle azimutal. C'est ce qui est fait, par exemple, dans la résolution de l'équation de Laplace ( $\nabla^2 V(\vec{r}) = 0$ ) par la méthode de séparation des variables. De plus, la base des polynômes de Legendre permet une description mathématique où le lien avec le phénomène physique associé est assez explicite : il y a une correspondance directe entre le nombre de photons impliqués dans le processus de photoionisation étudié et les ordres des polynômes de Legendre qui permettent de décrire le signal mesuré. La distribution de vitesses des photoélectrons émis suite à l'absorption de  $N$  photons se décompose sur les polynômes d'ordres 0 à  $2N$  (Lambropoulos, 1976).

Le signal mesuré dans un VMIS est une projection 2D de la distribution de vitesse des photoélectrons. Chaque population de photoélectrons d'énergie cinétique  $E$  est contenue sur une sphère de rayon proportionnel à  $E$ . Ces sphères, dites « sphères de Newton », sont projetées dans le plan du détecteur. La distribution en 3D est reconstruite en appliquant la transformée d'Abel inverse au signal mesuré au VMIS (Harrison et al., 2018). Etant indépendante de  $\phi$ , la projection sur les polynômes de Legendre d'une coupe 2D de cette distribution est suffisante pour la décrire complètement.

Les polynômes de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  d'ordres ( $l = 0, 1, 2, 3, 4, 6$ ) sont représentés sur la figure 3.5. L'angle  $\theta$  est défini par rapport à l'axe de polarisation du laser, confondu à l'axe vertical dans cette représentation. Nous pouvons noter que la symétrie des polynômes selon l'axe orthogonal à la polarisation dépend de la parité de l'ordre. En effet, le terme en  $\cos \theta$  conduit à une asymétrie haut/bas en fonction de l'ordre du polynôme.

Dans la technique RABBIT, nous considérons des expériences d'ionisation à 2-photons, on a  $N = 2$ . Dans ce cadre, la polarisation des deux impulsions est linéaire et dans le plan de détection du VMIS. Cela permet de travailler avec une symétrie cylindrique, sans dépendance en  $\phi$ . On peut alors appliquer une transformation d'Abel inverse afin de retrouver la distribution 3D des photoélectrons. De plus, les impulsions sont suffisamment longues pour négliger les effets en dessous du cycle optique (c'est-à-dire de CEP). La distribution de photoémission est symétrique par rapport à l'axe

horizontal et n'est ainsi décrite que par les polynômes d'ordre pairs. Il est alors possible de reconstruire la distribution angulaire de photoémission dans une expérience RABBIT sur une cible symétrique, telle qu'un atome ou une molécule non-alignée, en utilisant seulement les trois premiers polynômes de Legendre :  $P_0$ ,  $P_2$ , et  $P_4$ . Par exemple, pour l'étude de l'ionisation à 2-photons de l'hélium à travers les résonances  $1snp$ , le signal de la bande satellite 16 se développe tel que :

$$I_{16}(E, \theta, \tau) = h_0(E, \tau)P_0(\cos \theta) + h_2(E, \tau)P_2(\cos \theta) + h_4(E, \tau)P_4(\cos \theta) \quad (3.15)$$

avec :

$$\begin{aligned} P_0(\cos \theta) &= 1 \\ P_2(\cos \theta) &= \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \\ P_4(\cos \theta) &= \frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \end{aligned}$$

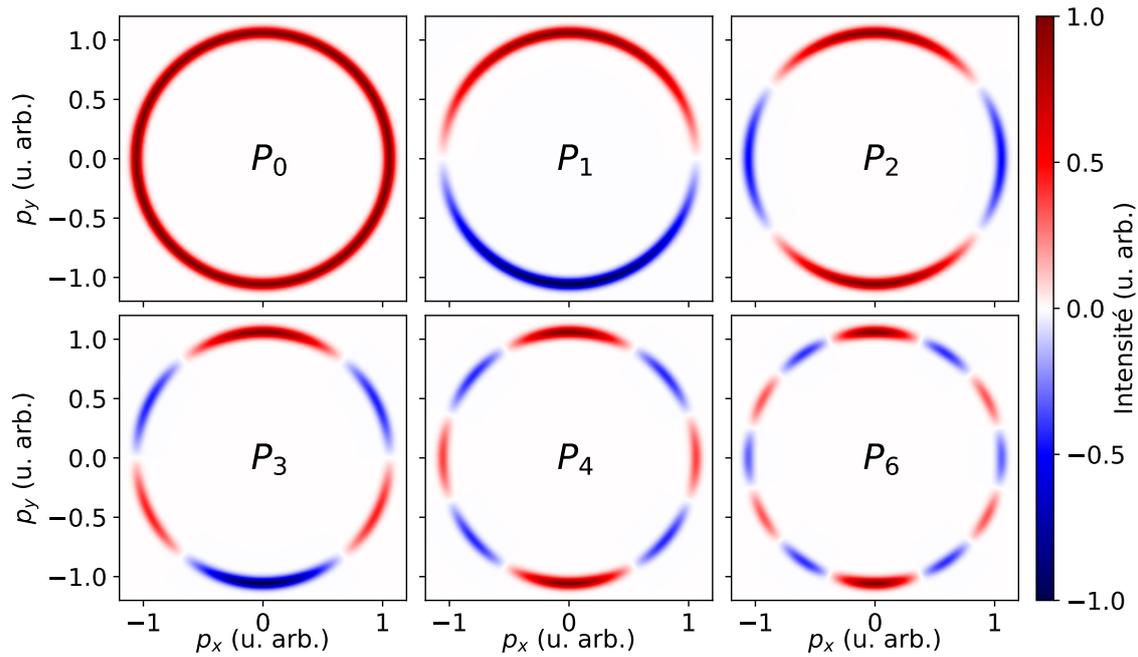


FIGURE 3.5 – **Polynômes de Legendre.** Représentation sous la forme  $P_l(\cos \theta)$  des ordres  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 6$ , avec l'angle  $\theta$  défini par rapport à l'axe vertical  $y$ . D'après (Platzter, 2020).

La projection sur les polynômes de Legendre permet d'isoler la dépendance angulaire des dépendances en délai et énergie. Les contributions,  $h_l(E, \tau)$ , de chaque polynôme de Legendre sont homogènes à des spectrogrammes RABBIT.  $h_0(E, \tau)$  représente le signal de photoélectrons intégré angulairement et est ainsi analogue à celui mesuré

### 3.2. Dynamique de photoionisation à 2-photons

dans un MBES. Les matrices  $h_l(E, \tau)$  sont analysées séparément afin d'en extraire les caractéristiques de l'oscillation à  $2\omega_0$  de la bande satellite. Nous pouvons finalement reconstruire analytiquement le signal mesuré à partir de l'équation 3.13.

#### 3.2.3.2 Reconstruction analytique des paramètres d'oscillation RABBIT

La dynamique de photoionisation est décrite par le dipôle de la transition à 2-photons d'intérêt, déduit des paramètres  $B(E, \theta)$  pour le module et  $C(E, \theta)$  pour la phase. Dans la méthode analytique, ces paramètres sont déterminés par une formule explicite qui les lie aux paramètres d'oscillations ( $b_l(E)$ ,  $c_l(E)$  cf. ci-dessous) extraits de chaque contribution des polynômes de Legendre  $h_l(E, \tau)$  ( $l = 0, 2, 4$ ).

La modulation de la contribution  $h_l(E, \tau)$  du polynôme de Legendre d'ordre  $l$ , s'exprime comme le spectrogramme d'un RABBIT "classique" :

$$\boxed{h_l(E, \tau) = a_l(E) + b_l(E) \cos[2\omega_0\tau + c_l(E)]} \quad (3.16)$$

Les paramètres  $a_l(E)$ ,  $b_l(E)$ , et  $c_l(E)$  sont extraits par analyse de Fourier du spectrogramme  $h_l(E, \tau)$ , comme fait sur un signal intégré angulairement.

Introduisons l'expression des coefficients  $h_l(E, \tau)$  ci-dessus dans celle de la distribution complète des photoélectrons (Eq. 3.14) :

$$\begin{aligned} I(E, \theta, \tau) &= \sum_{l=0,2,4} (a_l(E) + b_l(E) \cos[2\omega_0\tau + c_l(E)]) \times P_l(\cos \theta) & (3.17) \\ &= \sum_{l=0,2,4} a_l(E) \times P_l(\cos \theta) & \rightarrow A(E, \theta) \\ &+ \sum b_l(E) \cos[2\omega_0\tau] \cos[c_l(E)] \times P_l(\cos \theta) & \rightarrow B(E, \theta) \cos[C(E, \theta)] \cos[2\omega_0\tau] \\ &- \sum b_l(E) \sin[2\omega_0\tau] \sin[c_l(E)] \times P_l(\cos \theta) & \rightarrow -B(E, \theta) \sin[-C(E, \theta)] \sin[2\omega_0\tau] \end{aligned}$$

Posons les coordonnées cartésiennes :

$$\begin{cases} x(E, \theta) = \sum_{l=0,2,4} b_l(E) \cos c_l(E) \times P_l(\cos \theta) \\ y(E, \theta) = \sum_{l=0,2,4} b_l(E) \sin c_l(E) \times P_l(\cos \theta) \end{cases}$$

Par identification, nous obtenons les expressions suivantes :

$$\boxed{\begin{aligned} A(E, \theta) &= \sum_{l=0,2,4} a_l(E) P_l(\cos \theta) & (3.18) \\ B(E, \theta) &= \sqrt{x^2(E, \theta) + y^2(E, \theta)} & (3.19) \\ -C(E, \theta) &= \arctan \frac{y(E, \theta)}{x(E, \theta)} & (3.20) \end{aligned}}$$

Les paramètres  $A(E, \theta)$ ,  $B(E, \theta)$  et  $C(E, \theta)$  peuvent alors être déterminés analytiquement à partir des analyses de Fourier des contributions  $h_l(E, \tau)$  des polynômes de Legendre d'ordres  $l = 0, 2, 4$ .

De façon similaire à son intégration angulaire, la distribution 3D de photoélectrons peut s'étudier à chaque point en énergie (Rainbow RABBIT) ou en intégrant la bande satellite sur sa largeur spectrale.

## Conclusion

La technique RABBIT, développée initialement dans un objectif de caractérisation du rayonnement XUV émis par GHOE, permet d'accéder également à la dynamique de photoionisation. Le RABBIT est basé sur l'interférence spectrale de deux POE associés à des transitions à 2-photons,  $(H_{n-1} + 1)$  et  $(H_{n+1} - 1)$ , dont l'une connue est utilisée comme référence pour étudier la seconde dans le cas résonant. Les bandes satellites, qui s'interposent entre les bandes du spectre harmonique, oscillent à la fréquence  $2\omega_0$  en fonction du délai séparant les impulsions XUV et IR. Leur analyse par transformée de Fourier permet d'extraire la phase et l'amplitude, nécessaires à la reconstruction du dipôle de la transition d'intérêt.

Cette thèse s'est concentrée sur la transition  $(H_{15} + 1)$  dans l'hélium à travers les résonances  $1snp$  ( $n = 3, 4, 5$ ). Les résultats présentés au chapitre 4 sont issus d'une analyse spectrale fine de la bande satellite, avec la technique Rainbow RABBIT. De plus, la distribution 3D de la photoémission a été sondée grâce à un VMIS puis projetée sur une base formée des polynômes de Legendre de degrés ( $l = 0, 2, 4$ ). Enfin, de l'analyse par transformée de Fourier de chacune des contributions des polynômes de Legendre, une reconstruction analytique de l'amplitude et de la phase du dipôle de transition a été réalisée.

---

# Etude de l'ionisation à 2-photons résonante de l'hélium par spectroscopie RABBIT

## Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une étude de la dynamique de photoionisation de l'hélium à 2-photons. Les transitions électroniques étudiées peuplent les états liés proches du seuil d'ionisation  $1snp$  ( $n=3,4$ ) à partir de l'état fondamental et via l'absorption d'un photon XUV (harmonique 15 du laser IR fondamental). L'absorption supplémentaire d'un photon IR permet l'ionisation du système en peuplant les états  $s$  et  $d$  de la bande satellite 16.

La dynamique électronique est encodée dans la phase spectrale du paquet d'onde électronique (POE) créé suite à la transition à 2-photons. Les résonances structurent fortement la dynamique électronique. En effet, la phase spectrale a une évolution très rapide : un saut de  $\pi$  rad dû au changement de signe du dipôle de transition au passage de la résonance est attendu. Alors, l'observation expérimentale de ce type de dynamique nécessite une résolution spectrale très fine.

La seconde particularité des transitions étudiées est qu'elles conduisent à un état final qui est une superposition d'ondes partielles. La superposition d'états de différentes géométries, induit une dépendance spatiale de la dynamique électronique. Pour être en mesure d'observer cette propriété, la dimension spatiale de la photoémission doit être sondée tout en conservant la résolution spectrale fine.

En introduction, nous abordons le développement de la spectroscopie attoseconde qui a permis d'accéder à ce niveau de description d'un processus de photoionisation.

### Résolution spectrale

Dans les années 2010, les spectroscopies électroniques ont atteint un stade de développement permettant de résoudre à l'échelle attoseconde la dynamique électronique du processus de photoionisation de systèmes solides, moléculaires et atomiques (Cavaliere et al., 2007 ; Haessler et al., 2009 ; Schultze et al., 2010). Les améliorations des dispositifs expérimentaux qui s'en suivent mènent à des résolutions spectrale et temporelle de plus en plus fines permettant d'accéder à davantage d'informations sur la photoionisation.

(Swoboda et al., 2010) résout pour la première fois la dépendance spectrale de la phase associée à la dynamique d'ionisation à 2-photons à travers l'état lié  $1s3p$  de l'hélium. L'utilisation d'une source IR accordable permet de parcourir spectralement la résonance. Pour chaque énergie de photon, une phase est extraite d'un spectrogramme RABBIT en analysant l'oscillation de l'intégration spectrale de la bande satellite résonante. La concaténation de ces mesures faites à différentes énergies de photon permet alors d'obtenir l'évolution spectrale de la phase. Cependant, dans cette expérience, la phase n'est pas extraite sur toute la largeur spectrale de la résonance car, à des énergies de photon trop faibles, l'IR ne peut plus ioniser le système.

Par la suite, la technique Rainbow RABBIT (Gruson et al., 2016) permet d'extraire la dépendance spectrale de la phase et de l'amplitude du POE dans une bande satellite résonante avec la transition  $2s2p$  de l'hélium. Grâce à cette technique, un seul spectrogramme RABBIT est nécessaire à la reconstruction de l'évolution temporelle du POE.

Une résolution spectrale suffisante pour observer les battements quantiques entre les états liés sous le seuil  $1snp$  ( $n=2,3,4$ ) de l'hélium est obtenue par (Mauritsson et al., 2010). Dans le schéma proposé, le POE créé par l'ionisation directe interfère avec un POE créé par l'ionisation depuis un état résonant proche du seuil. La durée de vie de l'état résonant étant de l'ordre de la nanoseconde, le signal d'interférence peut être mesuré sur une gamme de délais bien plus grande que celle de la technique RABBIT (limitée à la durée de superposition des impulsions). Ce schéma interférométrique a inspiré celui présenté au chapitre 5 de cette thèse. Les battements quantiques sont également étudiés dans un COLTRIMS par (Ranitovic et al., 2011) et dans un VMIS par (Shivaram et al., 2012) afin de développer un contrôle cohérent de la photoémission, sans toutefois accéder à la dynamique des POE résonants.

### Dimension spatiale de la photoémission

L'accès à la dimension spatiale de la photoémission a été rendu possible notamment grâce au développement de spectromètres sensibles au moment du photoélectron, tels que les VMIS (cf. 2.3.2) et les COLTRIMS. Dès les années 2000, des expériences ont été réalisées avec des COLTRIMS sur source synchrotron. Elles ont

---

permis de reconstruire très précisément les distributions angulaires de photoélectrons dans le référentiel atomique/moléculaire, et ainsi d'accéder aux amplitudes et phases relatives de chaque onde partielle contribuant au POE final en variant l'énergie du photon incident (Cherepkov et al., 2000 ; Lebech et al., 2003). Ce type d'expérience ne permet pas de mesurer l'évolution spectrale de la phase du POE. En effet, les mesures étant faites de manière indépendante à chaque énergie de photons, la phase relative entre deux mesures n'est pas connue.

L'accès à la dimension spatiale de la photoémission permet tout d'abord de rendre compte de l'effet de potentiels anisotropes des molécules sur la dynamique électronique (Hockett, 2017). De plus, la résolution spatiale permet de dissocier les différents canaux d'excitation. Ces derniers, particulièrement nombreux dans les systèmes moléculaires, mènent à des spectres de photoélectrons encombrés. Dans ce cas, il est compliqué de les étudier avec la technique RABBIT qui apporte des bandes satellites additionnelles. L'accès à la dimension spatiale permet de dépasser cette limite. En effet, en dissociant différents processus d'ionisation, la dimension spatiale permet de sonder leur dynamique malgré l'encombrement spectral.

(Loriot et al., 2017) montrent qu'il est possible de diminuer l'encombrement spectral en induisant des bandes satellites superposées spectralement aux bandes harmoniques. Le schéma RABBIT classique est adapté en utilisant la seconde harmonique comme impulsion d'habillage. La résolution spatiale de la photoémission permet de dissocier deux types d'interférences : celles entre des transitions à 1-photon ( $n\hbar\omega_0$ ) qui ne sont observables que sur les polynômes de Legendre impairs (asymétrie haut-bas de l'image VMI) et celles entre des transitions à 2-photons ( $(n-2)\hbar\omega_0 + 2\hbar\omega_0$ ) qui ne sont observables que sur des polynômes pairs (symétrie haut-bas). Cette technique permet en particulier de sonder des structures sous le seuil dans une gamme spectrale double de celle permise par le RABBIT classique. Alors, appliquée sur le même système de (Swoboda et al., 2010), elle permettrait de sonder toute la largeur de la résonance et d'observer le saut de phase complet. Cette variante de la technique RABBIT est utilisée par la suite pour sonder la dynamique électronique d'ionisation de la molécule d'azote (Loriot et al., 2020).

La première mesure de spectroscopie attoseconde résolue spatialement a été effectuée par (Aseyev et al., 2003), dans un VMIS, dans le contexte de la caractérisation des trains d'impulsions avec la technique RABBIT.

(Remetter et al., 2006) étudient les contributions relatives des différents canaux d'excitation dans le cas de l'ionisation de l'argon par un rayonnement harmonique XUV sous un champ IR intense ( $\sim 10^{13}$  W.cm<sup>2</sup>), en se basant sur le décalage de la distribution de moments au cours d'un cycle optique IR.

### Etudes de dynamiques électroniques résolues spatialement

En sondant l'ionisation de l'hélium depuis l'état  $1s^2$  par une expérience RABBIT dans un COLTRIMS, (Heuser et al., 2016) mettent en évidence, pour la première fois, une dépendance spatiale du délai d'ionisation. L'anisotropie du délai causée par l'interaction d'états quantiques finaux de différentes géométries, qui apparaît pour des transitions multi-photoniques pour ce système, est observée. Dans l'argon, (Cirelli et al., 2018) montrent que les résonances d'autoionisation, en plus de structurer significativement la dynamique électronique, induisent également une dépendance angulaire à celle-ci. Ces deux études ne résolvent l'évolution angulaire que jusqu'à des angles d'émission de  $65^\circ$  (par rapport à l'axe de polarisation du laser). Une limitation expérimentale majeure pour de telles études réside dans la baisse de signal aux grands angles d'émission.

(Villeneuve et al., 2017) dissocient les contributions des ondes partielles au POE structuré par une transition résonante dans le néon. Bien que la dynamique électronique ne soit pas résolue au niveau de la résonance, en raison de l'analyse post-intégration spectrale de la bande satellite, cette étude est la première où les amplitudes et phases relatives des ondes partielles sont mesurées dans un schéma RABBIT.

(Vos et al., 2018) mettent en évidence la dépendance des délais d'ionisation dans le référentiel moléculaire dans le canal de dissociation balistique de la molécule CO. Ils en déduisent la localisation du POE excité dans le potentiel moléculaire. (Beaulieu et al., 2017) reconstruisent le profil temporel des POE en fonction de l'angle d'émission dans une molécules chirale, le camphre, en utilisant une technique par ATI (*Above Threshold Ionization*) et une analyse similaire à celle du Rainbow RABBIT. Dans cette étude, la résolution spectrale au sein des bandes satellites permet une reconstruction temporelle jusqu'à un angle de  $80^\circ$ .

(Busto et al., 2019) et (Kheifets et al., 2020) étudient l'influence des règles de propension de Fano sur les dépendances angulaires des phases et des délais mesurés sur un système atomique.

(Fuchs et al., 2020) extraient la dépendance angulaire de la photoémission dans le cas de l'ionisation à 2-photons non-résonante de l'hélium. Les amplitudes et phases relatives de tous les canaux d'excitation menant à la même énergie finale sont déterminés.

(Joseph et al., 2020) sondent la dynamique de photoionisation de systèmes atomiques dans un COLTRIMS. Le formalisme introduit dans cet article, permettant l'extraction des amplitudes et phases spectrales dépendantes de l'angle, a été employé pour obtenir les résultats présentés dans ce chapitre.

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude spectrale, temporelle, et angulaire de la photoionisation à 2-photons (XUV+IR) de l'hélium à travers les états résonants  $1snp$  ( $n = 3, 4$ ). La technique Rainbow RABBIT a été associée aux mesures de distribu-

tion angulaire des moments des photoélectrons. Le POE structuré par les résonances est caractérisé par la mesure des variations spectrales et spatiales de l'état quantique final sur une gamme spectrale de 0.8 eV. Cela a permis de reconstruire la dynamique attoseconde de photoémission fortement affectée par des sauts de phase de  $\pi$  rad dans les dimensions spectrale et angulaire.

Nous reprenons les résultats présentés dans (Autuori et al., 2022). Ils constituent le coeur de la thèse d'Alice Autuori (Autuori-Genaud, 2021), et ont été obtenus en utilisant le VMIS développé par Dominique Platzer au cours de sa thèse (Platzer, 2020). J'ai participé aux expériences, aux discussions des résultats, et aux analyses notamment en vue de la comparaison avec les résultats obtenus avec le nouveau schéma interférométrique présenté au chapitre 5 et mis en oeuvre au chapitre 6.

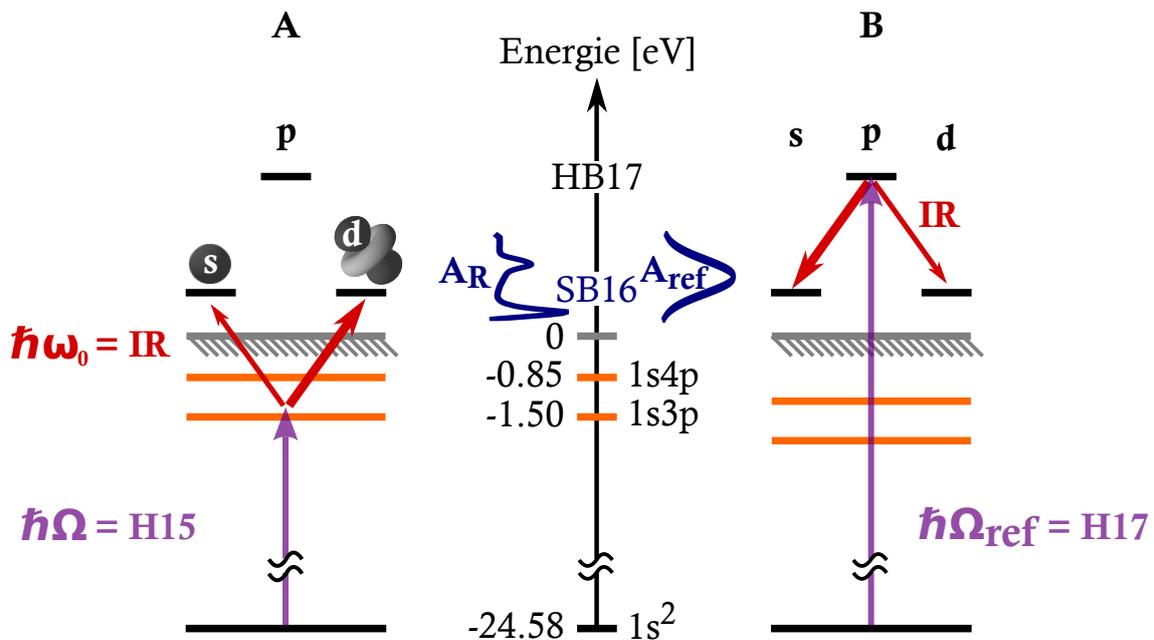


FIGURE 4.1 – **Représentation du schéma interférométrique de photoélectrons.** Canaux d'excitation contribuant à l'état final SB16. **A** : Processus d'intérêt, transition  $(15+1)$ , amplitude du POE résonant  $A_R$  structurée par la résonance intermédiaire. **B** : Processus de référence, transition  $(17-1)$ , amplitude gaussienne du POE  $A_{ref}$ . Épaisseur des flèches rouges : probabilités relatives d'absorption ou d'émission stimulée IR selon les règles de propension de Fano généralisées à 2-photons (Busto et al., 2019).

## 4.1 Etude Rainbow RABBIT résolue angulairement de la transition à 2-photons résonante

### 4.1.1 Schéma interférométrique

Le schéma interférométrique RABBIT utilisé pour sonder la dynamique électronique d'ionisation à 2-photons résonante de l'hélium est illustré à la figure 4.1. L'hélium est ionisé par un peigne d'harmoniques impaires cohérentes associé d'une faible partie du laser IR fondamental. Le POE d'intérêt est créé dans le continuum suite à l'absorption de photons d'énergie de l'harmonique 15 (H15,  $15\hbar\omega_0$ ) et IR ( $\hbar\omega_0$ ), transition notée (15+1). Ce POE est formé de la superposition cohérente d'ondes partielles  $s$  et  $d$  et est fortement structuré spectralement par la présence des états intermédiaires 1s3p et 1s4p. L'harmonique 15, d'énergie centrale 23.25 eV pour un IR de génération à 800 nm, est résonante avec l'état lié 1s3p. Des états plus proches du seuil peuvent être atteints par H15 en augmentant son énergie centrale par une modification des conditions de génération d'harmonique induisant un blue-shift (cf. chapitre 2, section 2.2). Un second POE est créé à la même énergie (SB16,  $16\hbar\omega_0$ ) par absorption de l'harmonique 17 (H17,  $17\hbar\omega_0$ ) et émission stimulée d'un photon IR, transition notée (17-1). Ce POE est pris pour référence pour sonder celui associé à la transition résonante. L'interférence entre les deux POE module spectralement et angulairement le signal mesuré par le VMIS au niveau de la bande satellite 16 (SB16).

### 4.1.2 Signal Rainbow RABBIT

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, l'intensité de la SB16 ( $I_{16}$ ) dépend du délai XUV-IR ( $\tau$ ), de l'énergie cinétique des photoélectrons  $E$ , et de l'angle  $\theta$  défini par la direction d'émission des électrons par rapport à l'axe de polarisation XUV-IR, telle que :

$$I_{16}(\tau, E, \theta) = A_{16}(E, \theta) + B_{16}(E, \theta) \cos[2\omega_0\tau - C_{16}(E, \theta)] \quad (4.1)$$

avec  $\omega_0$  la fréquence du laser IR,  $A_{16}(E, \theta)$  l'intensité moyenne,  $B_{16}(E, \theta)$  et  $C_{16}(E, \theta)$  l'amplitude et la phase à  $2\omega_0$ .

La distribution angulaire de photoélectrons  $I_{16}(E, \theta, \tau)$ , à chaque énergie échantillonnée dans la SB16 et à chaque délai  $\tau$ , est obtenue à partir de l'inversion d'Abel appliquée sur les images brutes du VMIS en utilisant l'algorithme DAVIS (*Direct Algorithm for Velocity-map Imaging System*) (Harrison et al., 2018) qui les projette sur la famille des polynômes de Legendre  $P_l(\cos\theta)$ . La figure 4.2 illustre l'application de l'inversion d'Abel (4.2-B) sur une image VMIS (4.2-A).

A partir de l'analyse Rainbow RABBIT des spectrogrammes correspondant aux trois polynômes de Legendre d'ordre 0, 2 et 4, il est possible, par une formulation analytique, d'accéder aux trois grandeurs :  $A_{16}$ ,  $B_{16}$  et  $C_{16}$  (équations 3.18, 3.19, et 3.20). L'extraction des amplitudes  $B_{16}(E, \theta)$  et phases  $C_{16}(E, \theta)$  montrées à la figure 4.3–A–B pour les trois acquisitions expérimentales est basée sur l'approche ci-dessus.

#### 4.1. Etude Rainbow RABBIT résolue angulairement de la transition à 2-photons résonante

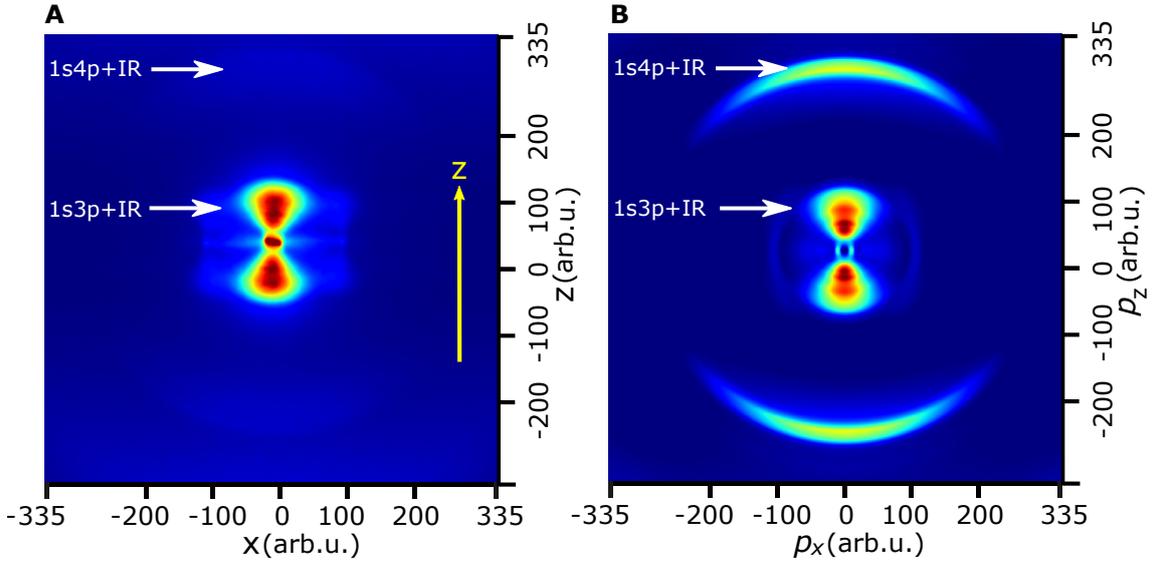


FIGURE 4.2 – *Inversion d'Abel d'une image VMIS. Signal au niveau de SB16 dans le cas d'une image brute accumulée dans les conditions de l'acquisition (3) (décrites à la section 4.2.1) (A) et carte des moments résultant de l'inversion d'Abel (B). La carte des moments présente deux composantes spectrales majeures autour de 1s3p+IR et 1s4p+IR. D'après (Autuori-Genaud, 2021).*

#### 4.1.3 Amplitude de la transition à 2-photons résonante

Voyons à présent comment l'amplitude de la transition à 2-photons résonante  $M(E, \theta)$  peut être déduite de l'évolution mesurée du signal SB16. L'amplitude de transition s'exprime telle que :

$$M^{(2)}(E, \theta) = \langle 1sE\theta | zG(\Omega)z + zG(\omega_0)z | 1s^2 \rangle \quad (4.2)$$

avec  $z$  l'axe de polarisation des impulsions XUV et IR,  $G(\Omega)$  et  $G(\omega_0)$  les opérateurs de Green associés à chacun des chemins impliqués dans le processus à 2-photons ( $\Omega + \omega_0$ ) représentés à la figure 4.1-A, et  $|1sE\theta\rangle$  l'état final ( $\text{He}^+(1s) + e^-(E, \theta)$ ) atteint par la transition.

La procédure de détermination de l'amplitude complexe  $M^{(2)}(E, \theta)$  consiste dans un premier temps à extraire l'amplitude de transition effective, structurée par les profils des impulsions XUV et IR. Les observables interférométriques introduites en Eq. 4.1 s'écrivent en fonction des amplitudes effectives telles que :

$$A_{16}(E, \theta) = |\mathcal{A}(E, \theta)|^2 + |\mathcal{A}_{ref}(E, \theta)|^2 \quad (4.3)$$

$$B_{16}(E, \theta) = 2|\mathcal{A}(E, \theta)||\mathcal{A}_{ref}(E, \theta)| \quad (4.4)$$

$$-C_{16} = \arg \mathcal{A}(E, \theta) - \arg \mathcal{A}_{ref}(E, \theta) \quad (4.5)$$

avec  $\mathcal{A}(E, \theta)$  et  $\mathcal{A}_{ref}(E, \theta)$  les amplitudes effectives associées au processus d'étude et de référence tel que décrit à la figure 4.1 A et B, respectivement.

Les amplitudes effectives sont étroitement liées aux amplitudes de transition à 2-photons d'étude  $M^{(2)}(E, \theta)$  (Eq. 4.2) et de référence  $M_{ref}^{(2)}(E, \theta)$ . Elles dépendent aussi des caractéristiques des impulsions XUV et IR (Jiménez-Galán et al., 2016 ; Vacher et al., 2017). L'extraction de  $M^{(2)}(E, \theta)$  est rendu possible en considérant l'impulsion IR ( $\sim 70$  meV) comme monochromatique en comparaison à celle XUV ( $> 500$  meV). Cette hypothèse permet d'effectuer les factorisations suivantes :

$$\mathcal{A}(E, \theta) \propto F(\Omega)F(\omega_0)M^{(2)}(E, \theta) \quad (4.6)$$

$$\mathcal{A}_{ref}(E, \theta) \propto F(\Omega_{ref})F(\omega_0)M_{ref}^{(2)}(E, \theta) \quad (4.7)$$

avec  $F(\Omega)$ ,  $F(\Omega_{ref})$  et  $F(\omega_0)$  les amplitudes des champs aux fréquences IR et XUV d'intérêt (Véniard et al., 1996 ; Paul et al., 2001).

Une telle factorisation ne s'applique pas lorsque des impulsions larges bandes sont utilisées pour ces fréquences, comme c'est le cas de l'ionisation à 2-photons XUV+XUV où la compétition entre les contributions résonante et non-résonante mène à d'importantes distorsions de la distribution angulaire de photoélectrons (Ishikawa et Ueda, 2012 ; Boll et al., 2019)<sup>1</sup>. A partir des expressions 4.4-4.7,  $M^{(2)}(E, \theta)$  peut s'exprimer tel que :

$$M^{(2)}(E, \theta) \propto \underbrace{\frac{1}{[M_{ref}^{(2)}(E, \theta)]^*}}_{\text{Calibration angulaire}} \times \underbrace{\frac{e^{-i[\phi(\Omega)-\phi(\Omega_{ref})]}}{|F(\Omega)||F(\Omega_{ref})||F(\omega_0)|^2}}_{\text{Calibration spectrale}} \times B_{16}(E, \theta)e^{-iC_{16}(E, \theta)} \quad (4.8)$$

avec le symbole  $\star$  indiquant le complexe conjugué,  $\phi(\Omega) = \arg F(\Omega)$  et  $\phi(\Omega_{ref}) = \arg F(\Omega_{ref})$  les phases de l'impulsion XUV impliquée dans les chemins d'étude et de référence. Le décalage de la phase IR en fonction de l'XUV est déjà prise en compte par la phase  $2\omega_0\tau$  dans Eq. 4.1. Dans les expressions 4.6-4.8,  $E$  évolue simultanément avec  $\Omega$  et  $\Omega_{ref}$  dans le support de l'impulsion XUV,  $\omega_0$  étant fixée ( $E = \hbar\Omega_{ref} - \hbar\omega_0 - I_p^{He} = \hbar\Omega + \hbar\omega_0 - I_p^{He}$ ). Le premier terme du côté droit de Eq. 4.8 correspond à la calibration angulaire et le second à la calibration spectrale de l'amplitude  $B_{16}$  et de la phase  $C_{16}$  mesurées. La méthode de calibration est développée par la suite en section 4.4.2.1.

1. La monochromaticité de l'IR est déjà un prérequis pour exprimer les oscillations RABBIT comme dans Eq. 4.1. Le fait que l'IR expérimental ait une largeur spectrale non négligeable, bien que faible, a principalement pour conséquence de lisser les structures spectrales dans les mesures (saut spectral de  $\pi$  rad de la phase). Cet effet n'a pas de conséquence significative sur l'analyse des mesures et leur interprétation puisque l'IR reste bien plus fin spectralement que l'XUV, comme confirmé par les simulations.

### 4.2 Conditions expérimentales

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été réalisés avec le dispositif expérimental présenté au chapitre 2. Dans l'interféromètre, le filtre Al est mis en place de façon à retirer la partie rémanente de l' $IR_{\text{gen}}$  après le processus de GHOE. Alors, seules les impulsions XUV et  $IR_{\text{hab}}$  interagissent avec le gaz placé dans les zones d'interaction des spectromètres MBES et VMIS.

Les acquisitions RABBIT ont été enregistrées simultanément dans le MBES et le VMIS sur 161 pas de 50 nm, de façon à échantillonner 20 périodes de l'oscillation de la SB. Chaque image a été accumulée sur 5000 tirs laser. Chaque acquisition prit environ 20 min à être enregistrée, rendant la stabilité passive de l'interféromètre suffisante pour éviter des dérives temporelles significatives.

#### 4.2.1 Conditions de GHOE

Afin de couvrir la réponse de l'hélium sur une large gamme spectrale (0.85 eV), trois acquisitions ont été faites sous différentes conditions de GHOE qui correspondent à trois différentes radiations XUV.

##### Acquisition (1)

L'acquisition (1) a été réalisée avec une GHOE dans l'argon sous des conditions standards de pression et d'intensité (diamètre de diaphragme de 17 mm, puissance à l'entrée de l'enceinte de génération de 1.7 W soit  $1.6 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> au niveau du foyer); une énergie de photon effective ( $E_{\text{eff}}$ ) de 1.550 eV, légèrement supérieure à l'énergie attendue de 1.546 eV; la longueur du milieu de génération favorise un léger blue-shift même à relativement faible intensité. La largeur à mi-hauteur de l'H15 est de 580 meV et est centrée sur une énergie de photon de 25.25 eV.

##### Acquisition (2)

L'acquisition (2) a été réalisée dans des conditions légèrement plus blue-shiftées que (1) avec  $E_{\text{eff}} = 1.560$  eV, en générant dans une pression élevée de xénon à une intensité relativement élevée ( $4.9 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>); et une largeur à mi-hauteur de l'H15 de 640 meV.

##### Acquisition (3)

Enfin, l'acquisition (3) a été réalisée avec le blue-shift le plus prononcé avec  $E_{\text{eff}} = 1.578$  eV en générant dans une pression élevée de xénon avec haute intensité IR ( $6.0 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>); et une largeur à mi-hauteur de l'H15 de 730 meV.

## 4.2.2 Caractérisation des impulsions XUV dans le MBES

La détection à l'argon dans le MBES permet une caractérisation détaillée du rayonnement XUV, en particulier, des harmoniques 15 et 17 — nécessaire à la calibration spectrale — ainsi que de leurs phases relatives données par la trace RABBIT. Les conditions de détection au MBES étant identiques dans toutes les acquisitions, la comparaison des résultats et la calibration spectrale des données VMIS, faite par la caractérisation spectrale du rayonnement ionisant, sont directes. Cela a été vérifié par la comparaison des phases spectrales des bandes satellites non-résonantes (SB18 et SB20), mesurées dans le MBES et dans le VMIS, qui présentent un comportement similaire dans toutes les acquisitions.

## 4.2.3 Photoionisation de l'He dans le VMIS

Les mesures ont été faites à bas potentiel de répulseur (1 kV) pour que la résolution soit optimisée aux basses énergies cinétiques. A ce potentiel, seuls les photoélectrons d'énergie inférieure à 10 eV ( $\equiv$  SB22) sont détectés. Lors de la GHOE dans le xénon, tous les électrons émis sont détectés car l'harmonique 21 est au-delà de l'énergie de coupure de l'impulsion XUV. Ce n'est pas le cas de la GHOE dans l'argon. Il a cependant été vérifié que les électrons de haute énergie ne polluaient pas les mesures en enregistrant des traces à haut répulseur qui se comparent bien à celles de bas répulseur.

## 4.3 Simulations numériques

Des simulations numériques ont été réalisées par Richard Taieb et Jérémie Caillat (LCPMR) afin d'appuyer et interpréter les résultats expérimentaux. Les résultats théoriques ont été obtenus en utilisant un potentiel modèle pour l'hélium à un électron actif unique (*single active electron*). En unité atomique, le potentiel effectif électron-coeur s'écrit (Potvliege et al., 2010) :

$$V(r) = -\frac{1}{r}(1,23 + 2r)e^{-4r} \quad (4.9)$$

avec  $r$  la distance électron-noyau.

Les premières énergies propres d'intérêt de cet atome modèle, calculées numériquement, sont reportées dans le tableau 4.1 et comparées aux valeurs expérimentales de référence fournies par la base de données NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Les énergies issues du modèle sont en accord avec celles expérimentales.

Les traces de photoémission simulées ont été obtenues en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE) avec l'algorithme de Peaceman-Rachford (Kulander et al., 1992), en utilisant un pas de temps d'intégration  $\Delta t = 27 \times 10^{-3}$  u.a..

### 4.3. Simulations numériques

---

L'interaction entre l'électron et les champs laser et harmonique est décrite en jauge vitesse. L'enveloppe temporelle du champ XUV est gaussienne, et celle du champ IR est en  $\sin^2$ . Les caractéristiques des champs (intensité et durée) ont été ajustées de façon à imiter les conditions expérimentales. En particulier, leurs intensités permettent de se placer dans le régime perturbatif à 2-photons.

Un développement sur les ondes partielles de la fonction d'onde sur huit moments angulaires fut suffisant pour atteindre la convergence, avec une grille radiale étendue jusqu'à  $r_{\max} = 4000$  u.a. avec des pas de  $\Delta r = 0.125$  u.a..

Un amortisseur en  $\cos^{1/8}$  au bord de la grille (Kulander et al., 1992) a été utilisé pour empêcher des réflexions aux limites des photoélectrons plus rapides émis par tout processus d'ordre supérieur.

Les spectres d'électrons ont été calculés à partir de la propagation de la fonction d'onde en utilisant un filtre spectral glissant, de largeur  $\delta E = 12.5$  meV.

Afin d'imiter les résultats expérimentaux, trois ensembles de données ont été simulés par TDSE sous des conditions aussi proches que possible des celles expérimentales, en utilisant notamment les mêmes énergies centrales effectives — 1.553 eV - 1.560 eV - 1.578 eV — ainsi que leur largeur spectrale.

Les amplitudes complexes simulées ont été calibrées spectralement avec une méthode identique à celle appliquée sur les amplitudes expérimentales, comme développé dans la section 4.4.2.1.

TABLEAU 4.1 – *Données spectroscopiques expérimentales et modèle de l'atome d'hélium. Valeurs propres (en eV) du modèle atomique et valeurs de référence fournies par NIST (Kramida, 2010). Les états sont identifiés par la configuration électronique correspondante de l'hélium. Le premier seuil d'ionisation est pris comme origine de l'échelle d'énergie,  $E=0$ .*

Etat	Energie [eV]	
	Modèle	NIST
1s <sup>2</sup>	-24.588	-24.587
1s3p	-1.523	-1.500
1s4p	-0.856	-0.845
1s5p	-0.547	-0.542

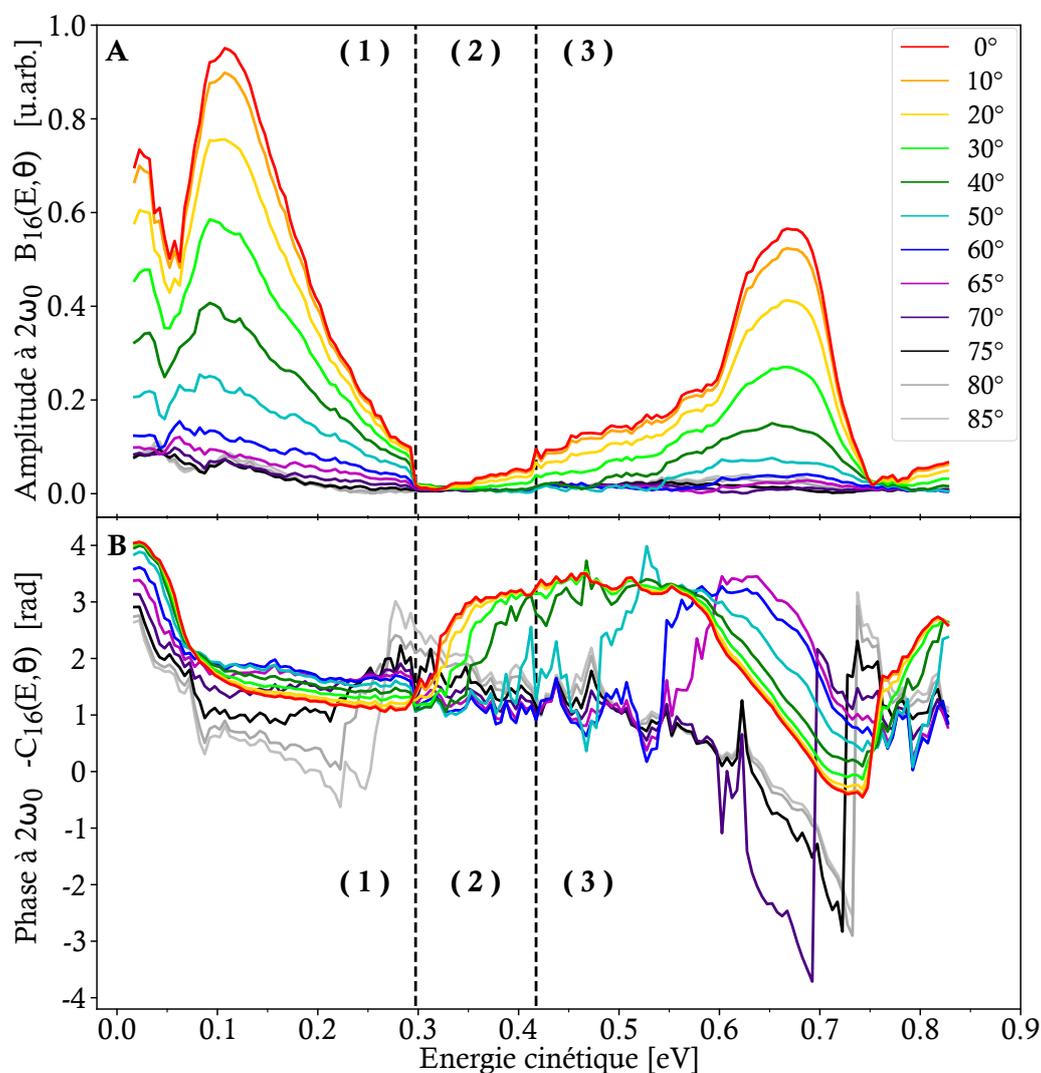


FIGURE 4.3 – **Résultats expérimentaux bruts.** Amplitude (A) et phase (B) des oscillations Rainbow RABBIT extraites des trois acquisitions (1), (2) et (3), avant les calibrations spectrale et angulaire détaillées dans la partie 4.4.2.1. Les lignes verticales en pointillés indiquent les jonctions entre les différentes acquisitions. D'après (Autuori et al., 2022).

## 4.4 Résultats

### 4.4.1 Résultats expérimentaux bruts Rainbow RABBIT

Les résultats "bruts", non calibrés, qui correspondent à l'amplitude et la phase des oscillations Rainbow RABBIT, extraits des trois acquisitions sont concaténés à la figure 4.3. Les lignes verticales en pointillés indiquent les jonctions entre les différentes acquisitions. La procédure de calibration angulaire et spectrale, incluant la dépendance spectrale du champ XUV, n'est pas appliquée sur les données présentées ici. Les amplitudes  $B_{16}(E, \theta)$  présentent des discontinuités entre deux acquisitions consécutives, en particulier entre (1) et (2). Les phases  $C_{16}(E, \theta)$ , étant définies à une constante indépendante de  $\theta$ , sont translatées verticalement d'une quantité donnée pour chaque acquisition de façon à obtenir la continuité au niveau des régions de transitions. Au niveau des sauts de phases, un lissage par une moyenne glissante sur cinq points a été appliqué seulement aux phases associées aux angles  $80^\circ$  et  $85^\circ$  et sur la zone spectrale de 0.23 eV à 0.37 eV.

### 4.4.2 Procédures de calibration spectrale et angulaire

#### 4.4.2.1 Calibration spectrale

##### Utilisation de la dépendance spectrale du champ XUV

Les harmoniques 15 et 17 ont été caractérisées dans le MBES. Leurs contributions au signal de photoélectrons sont décrites par les facteurs globaux :

$$|F(\Omega)| \propto \sqrt{I_{15}(E' - \hbar\omega_0)} \quad (4.10)$$

$$|F(\Omega_{ref})| \propto \sqrt{I_{17}(E' + \hbar\omega_0)} \quad (4.11)$$

avec  $I_{15}(E' - \hbar\omega_0)$  et  $I_{17}(E' + \hbar\omega_0)$  les intensités des bandes de photoélectrons associées à H15 et H17, obtenues par photoionisation de l'argon dans le MBES. L'énergie de photoélectron dans l'hélium  $E'$  s'exprime en fonction de celle dans l'argon  $E$  telle que :

$$E' = E + I_p^{He} - I_p^{Ar} \quad (4.12)$$

Les modules  $|F(\Omega)|$  et  $|F(\Omega_{ref})|$ , utilisés comme des facteurs de calibration dans l'équation 4.8, sont représentés par les lignes bleues à la figure 4.7.

La différence de phase des harmoniques est aussi accessible par les mesures dans le MBES, en utilisant la technique Rainbow RABBIT (intégrée angulairement). La phase RABBIT est tracée à la figure 4.4-A :

$$\Delta\varphi(E') = -\phi(\Omega) + \phi(\Omega_{ref}) + \Delta\theta_{at}(E') \quad (4.13)$$

Elle a été mesurée dans le MBES pour les trois acquisitions décrites à la section 4.2.1. Dans le cas de l'acquisition (3), la phase atomique  $\Delta\theta_{at}(E')$  se manifeste notamment en une courbure spectrale de la phase totale  $\Delta\varphi(E')$  (Fig. 4.4–A, courbe verte). Cette particularité est une signature de la résonance  $3s^{-1}4p$  dans l'argon (Kotur et al., 2016 ; Turconi et al., 2020), atteinte par l'harmonique 17 et affectant alors la SB16 autour de  $E' = 9.34$  eV (Fig. 4.4–A). Les phases RABBIT mesurées pour les deux autres acquisitions évoluent linéairement. La structure résonante indésirable est exclue de la procédure de calibration. La phase RABBIT est alors décrite de façon linéaire spectralement avec les termes de calibration :

$$\Delta\varphi(E') \approx \alpha_{16}E' + \beta_{16} \quad (4.14)$$

Une interpolation des données pertinentes fournit une pente moyenne  $\alpha_{16} = -1.8$  rad/eV.

Le comportement linéaire de la phase a probablement pour origine le décalage en fréquence (chirp) intrinsèque aux harmoniques qui cause une phase spectrale quadratique au sein de chacune. En absence de blue-shift, l'évolution similaire de la phase d'harmoniques consécutives induit une phase approximativement constante. Dans le cas de blue-shift de l' $IR_{gen}$ , et non celui d'habillage, la phase de la SB présente un comportement linéaire, de pente proportionnelle au chirp. L'augmentation de la pente avec l'augmentation du blue-shift est une autre indication de ce phénomène (Busto et al., 2018).

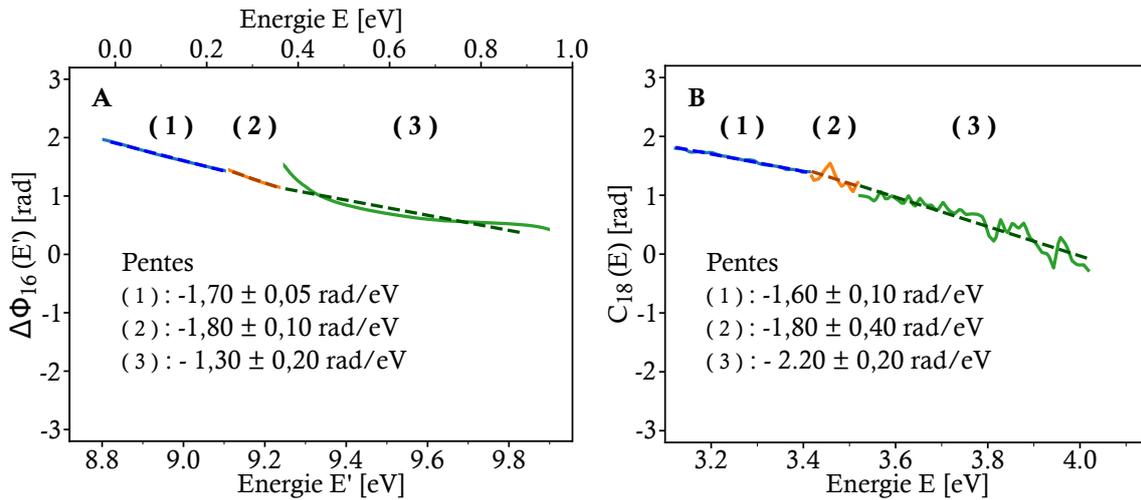


FIGURE 4.4 – **Mesures de la phase pour la calibration par caractérisation du champ XUV.** Phases Rainbow RABBIT mesurées pour trois acquisitions au MBES dans l'Ar au niveau de la SB16 (A) et dans l'He au VMIS pour la SB18 intégrée angulairement (B), avec les pentes correspondantes. La relation entre les énergies de photoélectrons dans le VMIS ( $E$ ) et dans le MBES ( $E'$ ) est donnée par Eq. 4.12. D'après (Autuori et al., 2022).

Afin d'évaluer la consistance des mesures faites simultanément au VMIS et au MBES, une analyse Rainbow RABBIT de la SB18 détectée au VMIS dans l'hélium a été réalisée. La SB18 n'est pas structurée car elle implique deux transitions non-résonantes. La figure 4.4-B montre pour trois acquisitions concaténées la phase extraite de cette analyse  $C_{18}(E, \theta)$ , équivalente à  $C_{16}(E, \theta)$  pour la SB18, intégrée angulairement. La phase évolue linéairement, avec une pente très proche de  $\alpha_{16}$  mesuré dans le MBES. Cette observation renforce la validité de la procédure de calibration de la phase spectrale présentée dans cette section.

#### Utilisation de la dépendance spectrale de l'amplitude de la transition de référence

Le processus de référence étant une transition à 2-photons non-résonante,  $|M_{ref}^{(2)}(E, \theta)|$  et  $\arg(M_{ref}^{(2)}(E, \theta))$  sont ici considérés comme constants spectralement sur toute la largeur de la SB16. Cette hypothèse est validée par les résultats des simulations (Fig. 4.5-C-D) qui présentent de légères variations spectrales du module ainsi qu'une phase constante. En outre, l'hypothèse est appuyée expérimentalement par des variations spectrales négligeables (à l'exception du comportement linéaire discuté précédemment) montrées à la figure 4.4-B par la phase intégrée angulairement  $C_{18}(E)$ . A ce stade, l'amplitude de la transition d'étude peut alors être écrite telle que :

$$M^{(2)}(E, \theta) = \mathcal{D}(\theta) \times \frac{e^{i\alpha_{16}E'}}{\sqrt{I_{15}(E' - \hbar\omega_0)I_{17}(E' + \hbar\omega_0)}} \times B_{16}(E, \theta)e^{-iC_{16}(E, \theta)} \quad (4.15)$$

Le facteur  $\mathcal{D}(\theta)$ , constant spectralement, prend en compte l'influence du champ IR, les facteurs de proportionnalité implicites des Eq. 4.8-4.10-4.11, ainsi que le module de l'amplitude de la référence. La dépendance angulaire de  $\mathcal{D}(\theta)$ , évoquée dans la section suivante, est alors héritée seulement de l'amplitude de la transition de référence  $M_{ref}^{(2)}(E, \theta)$ .

#### 4.4.2.2 Calibration angulaire

Nous abordons dans cette section la calibration angulaire des données expérimentales et, par conséquent, la procédure complète permettant d'extraire  $M^{(2)}(E, \theta)$  (à un facteur constant près).

Les données simulées (Fig. 4.5-C) manifestent des variations angulaires significatives de l'amplitude de référence (17-1). En effet, sur la région spectrale où la phase diminue lentement (Fig. 4.5-D) de 0.7 rad sur 90°, l'amplitude est divisée par trois. Cette observation correspond bien aux règles de propension de Fano étendues aux transitions à 2-photons (Busto et al., 2019) : l'état final  $s$  est favorisé par rapport à l'état  $d$  dans le cas d'une émission stimulée du photon IR. Toutefois, ce déséquilibre n'est pas suffisamment prononcé pour éliminer complètement la dépendance angulaire du module et de la phase de la transition de référence.

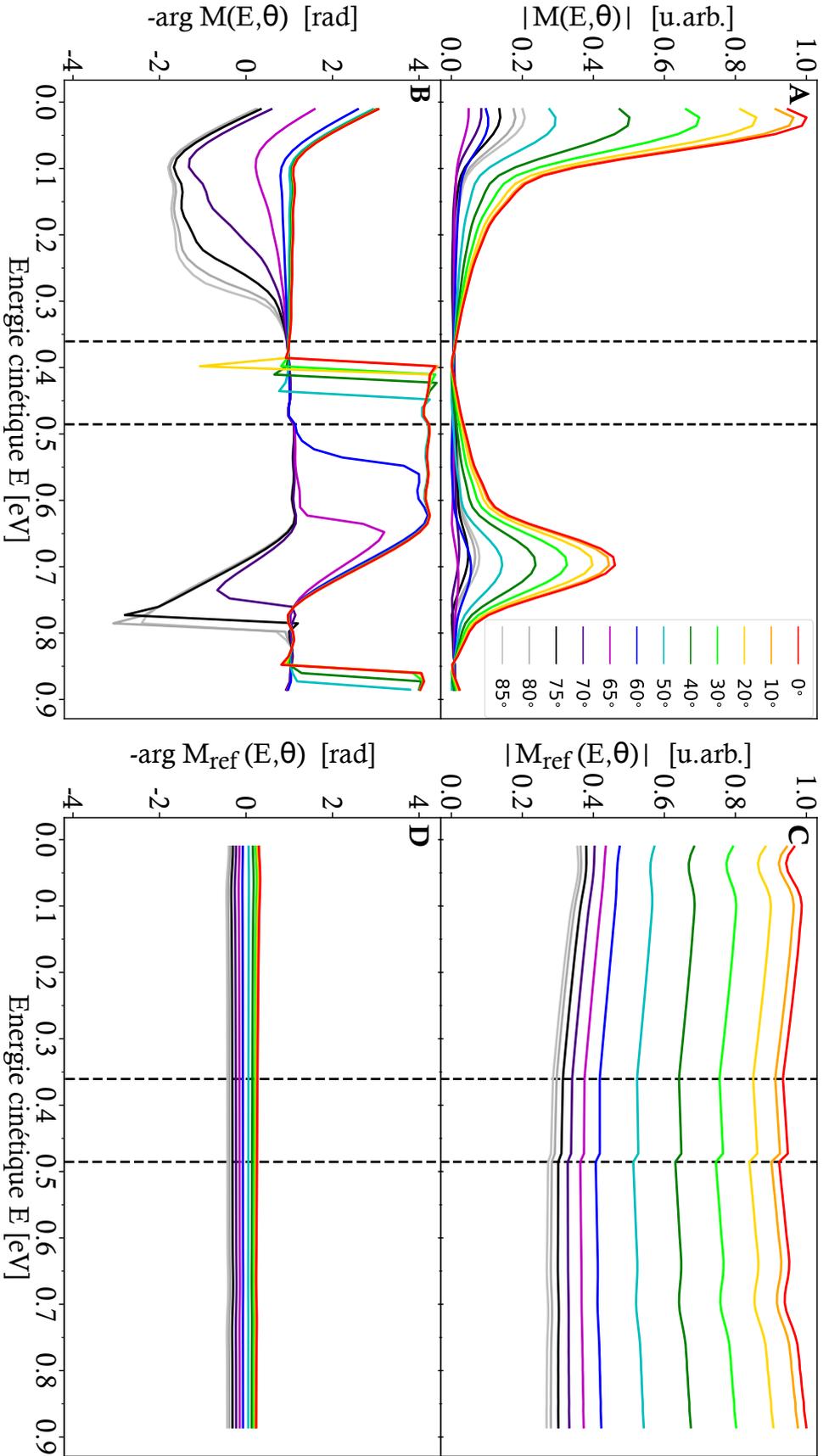


FIGURE 4.5 – **Simulation des amplitudes associées aux transitions d'étude et de référence.** Le module et la phase de l'amplitude de la transition d'étude (**A** et **B**), et de la transition de référence (**C** et **D**) au niveau de la région spectrale de la SBI6 pour des angles compris entre  $0^\circ$  et  $85^\circ$ . Lignes verticales en pointillés : limites des concaténations, équivalentes à celles de l'expérience. (Autuori et al., 2022).

### Utilisation de l'amplitude de la transition de référence

La procédure de calibration angulaire repose sur la décomposition des données expérimentales sur les ondes partielles introduite dans (Fuchs et al., 2020). Les composantes  $s$  et  $d$  de chaque chemin menant à la SB16 peuvent être déterminées par interpolation des oscillations des fonctions  $h_l(\tau)$ . Cependant, la SB16 étant fortement structurée, elle ne peut pas être utilisée pour déterminer la dépendance angulaire de  $M_{ref}^{(2)}$ . L'amplitude de la transition (19-1) qui contribue à la SB18 présente des variations angulaires semblables à celles de l'amplitude de la transition de référence. La transition (19-1) est alors substituée à celle de référence dans la démarche de calibration angulaire.

Nous reprenons le développement présenté dans (Fuchs et al., 2020). L'intensité de la SB18 s'exprime en fonction des moments de transition à 2-photons des ondes partielles  $s$  et  $d$  ( $\mathcal{M}_{17+1/19-1}^{(s/d)}$ ) telle que :

$$I_{18}(\theta, \tau) = \sum_{l=0,2,4} h_l(E, \tau) P_l(\cos \theta) \quad (4.16)$$

$$= \left| \left( \mathcal{M}_{17+1}^{(s)} + \mathcal{M}_{19-1}^{(s)} \right) Y_{00}(\theta) + \left( \mathcal{M}_{17+1}^{(d)} + \mathcal{M}_{19-1}^{(d)} \right) Y_{20}(\theta) \right|^2 \quad (4.17)$$

avec :

$$Y_{00}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (4.18)$$

$$Y_{20}(\theta) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2(\theta) - 1) \quad (4.19)$$

Les contributions sur les polynômes de Legendre peuvent alors s'écrire en fonction des amplitudes et des phases des moments de transition :

$$h_0(\tau) = \left| \mathcal{M}_{17+1}^{(s)} \right|^2 + \left| \mathcal{M}_{19-1}^{(s)} \right|^2 + \left| \mathcal{M}_{17+1}^{(d)} \right|^2 + \left| \mathcal{M}_{19-1}^{(d)} \right|^2 \quad (4.20)$$

$$+ 2 \left| \mathcal{M}_{17+1}^{(s)} \right| \left| \mathcal{M}_{19-1}^{(s)} \right| \cos(2\omega_0\tau + \phi_{17+1}^{(s)} - \phi_{19-1}^{(s)})$$

$$+ 2 \left| \mathcal{M}_{17+1}^{(d)} \right| \left| \mathcal{M}_{19-1}^{(d)} \right| \cos(2\omega_0\tau + \phi_{17+1}^{(d)} - \phi_{19-1}^{(d)})$$

$$h_2(\tau) = \frac{10}{7} \left[ \left| \mathcal{M}_{17+1}^{(d)} \right|^2 + \left| \mathcal{M}_{19-1}^{(d)} \right|^2 + 2 \left| \mathcal{M}_{17+1}^{(d)} \right| \left| \mathcal{M}_{19-1}^{(d)} \right| \cos(2\omega_0\tau + \phi_{17+1}^{(d)} - \phi_{19-1}^{(d)}) \right] \quad (4.21)$$

$$+ 2\sqrt{5} \left[ \left| \mathcal{M}_{17+1}^{(s)} \right| \left| \mathcal{M}_{17+1}^{(d)} \right| \cos(\phi_{17+1}^{(s)} - \phi_{17+1}^{(d)}) \right]$$

$$+ \left| \mathcal{M}_{19-1}^{(s)} \right| \left| \mathcal{M}_{19-1}^{(d)} \right| \cos(\phi_{19-1}^{(s)} - \phi_{19-1}^{(d)}) + \left| \mathcal{M}_{17+1}^{(s)} \right| \left| \mathcal{M}_{19-1}^{(d)} \right| \cos(2\omega_0\tau + \phi_{17+1}^{(s)} - \phi_{19-1}^{(d)})$$

$$+ \left| \mathcal{M}_{19-1}^{(s)} \right| \left| \mathcal{M}_{17+1}^{(d)} \right| \cos(2\omega_0\tau + \phi_{17+1}^{(d)} - \phi_{19-1}^{(s)}) \right]$$

$$h_4(\tau) = \frac{18}{7} \left[ \left| \mathcal{M}_{17+1}^{(d)} \right|^2 + \left| \mathcal{M}_{19-1}^{(d)} \right|^2 + 2 \left| \mathcal{M}_{17+1}^{(d)} \right| \left| \mathcal{M}_{19-1}^{(d)} \right| \cos(2\omega_0\tau + \phi_{17+1}^{(d)} - \phi_{19-1}^{(d)}) \right] \quad (4.22)$$

Le système d'équations 4.20-4.22 a quatre amplitudes inconnues et quatre phases inconnues. Les phases n'apparaissent que dans des différences et sont donc déterminées à une constante globale. Nous pouvons alors en fixer une à zéro sans perte d'information. Les sept variables restantes peuvent ensuite être ajustées simultanément au système d'équations à l'aide d'une méthode de minimisation des moindres carrés basée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt (Moré, 1978). Cette méthode étant très sensible au bruit, la SB18 a été intégrée spectralement sur un intervalle large ( $\sim 500$  meV) préalablement à l'ajustement. Les amplitudes et phases extraites des données expérimentales et simulées sont indiquées dans le tableau 4.2.

TABLEAU 4.2 – Modules et phases des différentes contributions obtenues avec des données expérimentales et simulées par TDSE.

	$ \mathcal{M}_{17+1}^{(s)} / \mathcal{M}_{17+1}^{(d)} $	$ \mathcal{M}_{19-1}^{(s)} / \mathcal{M}_{19-1}^{(d)} $	$\phi_{17+1}^{(s)} - \phi_{17+1}^{(d)}$	$\phi_{19-1}^{(s)} - \phi_{19-1}^{(d)}$
Expérience	$0.85 \pm 0.12$	$1.79 \pm 0.10$	$0.45 \pm 0.13$	$0.64 \pm 0.05$
Simulation	$0.74 \pm 0.05$	$1.63 \pm 0.05$	$0.39 \pm 0.05$	$0.36 \pm 0.05$

La dépendance angulaire, héritée de la transition de référence, est liée au module de la transition de substitution  $M_{19-1}(E, \theta)$  telle que :

$$\mathcal{D}(\theta) \propto \frac{1}{[M_{ref}(E, \theta)]^*} \propto \frac{1}{[\mathcal{M}_{19-1}^{(s)}/\mathcal{M}_{19-1}^{(d)}]^* \times Y_{00}(\theta) + Y_{20}(\theta)} \quad (4.23)$$

Nous pouvons noter que seulement le rapport des amplitudes des ondes partielles intervient dans la dépendance angulaire de  $\mathcal{D}$ .

Finalement, une fois les paramètres de calibration angulaires et spectraux déterminés, l'amplitude de transition à 2-photons d'étude peut être déduite des données expérimentales selon l'expression :

$$M(E, \theta) = \mathcal{N} \times \frac{1}{[\mathcal{M}_{19-1}^{(s)}/\mathcal{M}_{19-1}^{(d)}]^* + \sqrt{5/4}(3 \cos^2 \theta - 1)} \times \frac{e^{i\alpha_{16}E'}}{\sqrt{I_{15}(E' - \hbar\omega_0)I_{17}(E' + \hbar\omega_0)}} \times B_{16}(E, \theta)e^{-iC_{16}(E, \theta)} \quad (4.24)$$

avec  $\mathcal{N}$  un facteur constant spectralement et angulairement. Les résultats de la figure 4.7 ont été obtenus avec cette formule.

### Apport de la décomposition sur les ondes partielles

La pertinence de considérer la transition (19-1) comme substitut à la transition (17-1) dans l'évaluation de la dépendance angulaire de l'amplitude de la transition de référence est illustrée à la figure 4.6. Cette figure révèle l'accord entre les variations angulaires de l'amplitude de la transition expérimentale (19-1) (courbe bleue pleine) avec d'une part son équivalent théorique (courbe bleue en pointillés) et d'autre part la variation angulaire de l'amplitude de référence (17-1) simulée (courbe orange en pointillés).

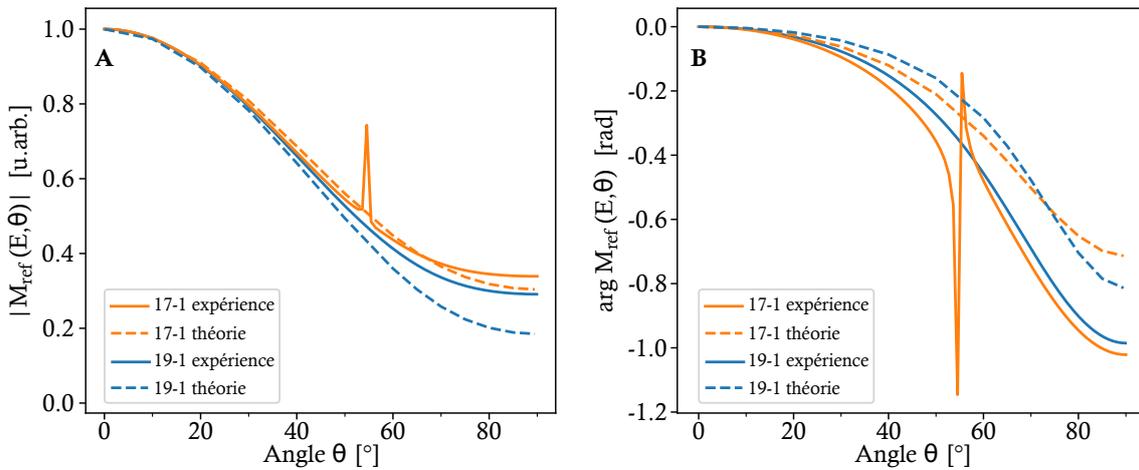


FIGURE 4.6 – **Comparaison des amplitudes expérimentale et simulée de la transition de référence.** Dépendance angulaire expérimentale (courbes pleine) et théorique (pointillés) du module (A) et de la phase (B) de l'amplitude de la transition de référence (orange) et de celle de substitution (19-1) (bleu). D'après (Autuori et al., 2022).

Une vérification de la calibration par une autre méthode a été réalisée afin d'évaluer davantage la robustesse de la calibration angulaire proposée dans cette section. Contrairement à la procédure de calibration présentée en amont, le test présent utilise des connaissances *a priori* sur le processus étudié pour reconstruire la dépendance angulaire de l'amplitude de référence. Ces notions deviendront plus claires à la lecture de la section 4.5.1, à laquelle nous nous référons ici.

Ayant à l'esprit que la transition sondée atteint une combinaison d'ondes partielles  $s$  et  $d$ , nous identifions dans les données expérimentales (Fig. 4.3) l'énergie  $E_0^{(s)}$  à laquelle la composante  $s$  est annulée du fait des contributions opposées des résonances voisines  $1s3p$  et  $1s4p$ . A cette énergie, un saut de phase ( $\sim \pi$  rad) est attendu à l'angle nodal de  $Y_{20}(\theta)$ ,  $\theta_m \simeq 54.7^\circ$ . La valeur expérimentale  $E_0^{(s)} = 0.55$  eV est en accord avec la position donnée par la décomposition expérimentale en ondes partielles à la figure 4.10–A–B. Une annulation similaire est aussi observée sur les données simulées à 0.47 eV à la figure 4.10–C–D.

A cette énergie, la dépendance angulaire de  $M^{(2)}(E_0^{(s)})$  est uniquement donnée par  $Y_{20}(\theta)$ , et la dépendance angulaire restante en  $B_{16}(E_0^{(s)}, \theta)$  et  $C_{16}(E_0^{(s)}, \theta)$  est attribuée à  $M_{ref}^{(2)}(E_0^{(s)}, \theta)$ . Afin d'accéder à ce dernier, il est donc suffisant (voir Eq.4.8) de normaliser  $B_{16}(E_0^{(s)}, \theta)$  par  $Y_{20}(\theta)$ .

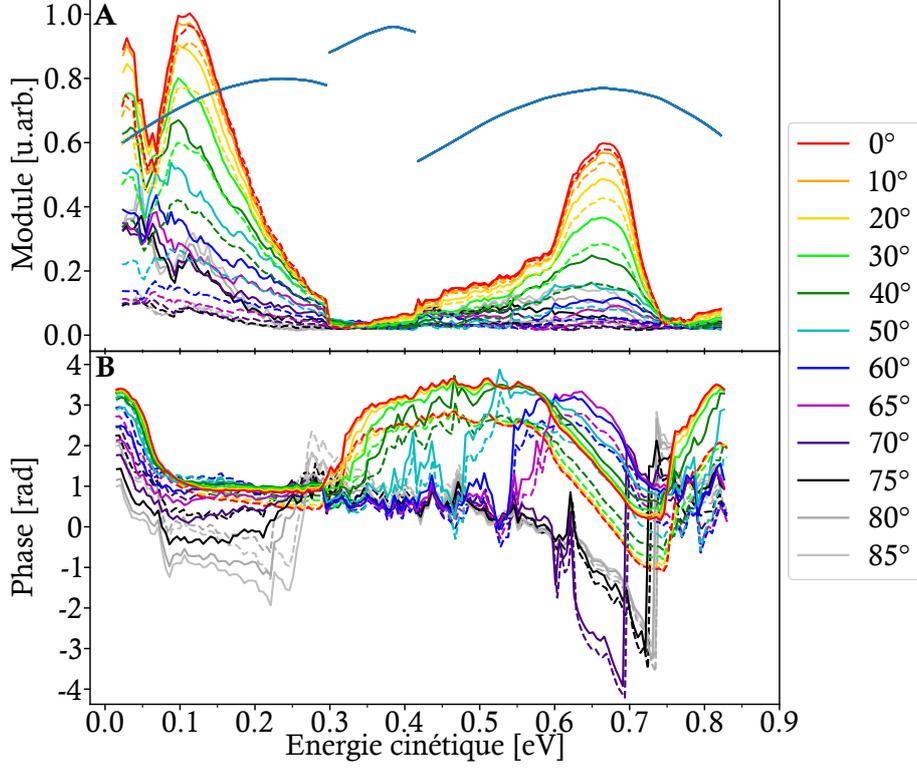


FIGURE 4.7 – **Résultat des calibrations spectrale et angulaire.** Comparaison de l'amplitude intrinsèque de transition  $M^{(2)}(E, \theta)$  (lignes pleines) avec les données brutes initiales Rainbow RABBIT (lignes en pointillés) : (A) Modules  $|M^{(2)}(E, \theta)|$  et  $B_{16}(E, \theta)$ , (B) phases  $-\arg M^{(2)}(E, \theta)$  et  $-C_{16}(E, \theta)$ . Les courbes bleues en (A) représentent le facteur  $\sqrt{I_{15}I_{17}}$  mesuré dans le MBES pour chaque acquisition (1) à (3), introduit en Eq. 4.15 pour la calibration spectrale d'après le champ XUV. D'après (Autuori et al., 2022).

Le facteur angulaire  $\mathcal{D}(\theta)$  (introduit en Eq. 4.15) peut être extrait tel que :

$$\mathcal{D}(\theta) \propto \frac{1}{[M_{ref}^{(2)}(E_0^{(s)}, \theta)]^*} \propto Y_{20}(\theta) \times \frac{e^{+iC_{16}(E_0^{(s)}, \theta)}}{B_{16}(E_0^{(s)}, \theta)} \quad (4.25)$$

La dépendance angulaire est évaluée ici à l'énergie spécifique d'annulation  $E_0^{(s)}$ . Mais, comme mentionné plus tôt, il est attendu que cette dépendance angulaire soit appliquée de façon identique sur toute la largeur spectrale de la SB16. L'amplitude de référence (17-1) extraite de l'expression 4.25 est tracée à la figure 4.6 (courbe orange pleine) avec l'amplitude de transition (17-1) simulée (courbe orange pointillés). Hormis des anomalies numériques autour de l'angle nodal  $\theta_m$ , les deux courbes sont en

accord. De plus, elles sont proches des dépendances angulaires expérimentales et simulées pour la référence (19-1) (courbes bleues). Cette analyse complémentaire renforce alors la pertinence d'utiliser la transition (19-1) comme référence de substitut pour la calibration angulaire de l'expérience.

#### 4.4.2.3 Résultat des calibrations spectrale et angulaire

Le résultat final de la calibration, soit  $M^{(2)}(E, \theta)$ , est comparé à la figure 4.7 aux données brutes de l'amplitude  $B_{16}(E, \theta)$  et phase  $C_{16}(E, \theta)$  des oscillations Rainbow RABBIT (Fig. 4.3). Les données initiales présentent les structures angulaires et spectrales essentielles de l'amplitude intrinsèque de la transition résonante. La transition (17-1) introduit seulement de faibles distorsions qui peuvent être calibrées. Elle constitue bien une référence appropriée pour sonder la transition résonante.

#### 4.4.3 Incertitude de mesure sur la phase spectrale

L'incertitude sur les phases  $C_{16}(E, \theta)$  peut être déduite des incertitudes sur les amplitudes  $b_l$  ( $\Delta b_l$ ) et phases  $c_l$  ( $\Delta c_l$ ) des oscillations des fonctions  $h_l(E, \tau)$  (voir Eq. 3.16). D'après la dérivation de Eq. 3.20, l'incertitude s'exprime telle que :

$$\Delta C_{16}(E, \theta) = \sum_l \left[ |x(E, \theta) \sin c_l(E) - y(E, \theta) \cos c_l(E)| \frac{|P_l(\cos \theta)|}{x(E, \theta)^2 + y(E, \theta)^2} \Delta b_l(E) + |x(E, \theta) \cos c_l(E) + y(E, \theta) \sin c_l(E)| \frac{|b_l(E) P_l(\cos \theta)|}{x(E, \theta)^2 + y(E, \theta)^2} \Delta c_l(E) \right] \quad (4.26)$$

La première ligne est issue de l'incertitude sur les amplitudes et la seconde de l'incertitude sur les phases. Les incertitudes  $\Delta b_l(E)$  et  $\Delta c_l(E)$  ont été déterminées à partir du rapport signal-sur-bruit de la bande à  $2\omega_0$  de l'analyse de Fourier.

La figure 4.8 montre les phases  $C_{16}(E, \theta)$  des oscillations Rainbow RABBIT pour cinq angles, avec les incertitudes associées. Aux faibles angles ( $0^\circ$  à  $60^\circ$ ), l'erreur sur la phase reste basse (inférieure à 250 mrad), à l'exception de la zone inter-résonance caractérisée par les sauts de phase rapides où les annulations de l'amplitude sont responsables d'un faible rapport signal-sur-bruit.

L'incertitude augmente avec l'angle tout en restant sous 300 meV, à l'exception des angles extrêmes  $80^\circ$  et  $85^\circ$  dans l'acquisition (1) où l'incertitude diverge au niveau des sauts de phase. C'est pourquoi les courbes correspondantes montrées à la figure 4.3 sont lissées par une moyenne glissante sur 5 points dans la région spectrale 0.227-0.367 eV.

L'incertitude est calculée à partir des coefficients des ondes partielles. Ces derniers étant déterminés sur toute la projection de la sphère de Newton (après l'inversion

d'Abel), ils portent une faible incertitude. Ainsi, l'incertitude sur les phases extraites reste faible même aux grands angles où le signal de photoélectrons mesuré est peu intense.

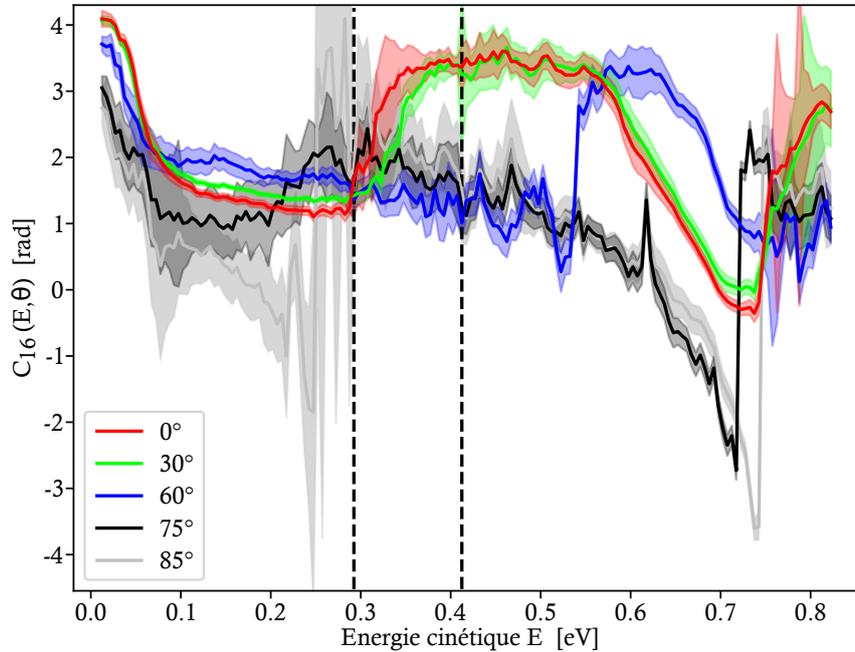


FIGURE 4.8 – *Evaluation de l'incertitude des mesures de phase.* Phase des oscillations Rainbow RABBIT extraites des trois acquisitions expérimentales (séparées par les lignes en pointillés) et les incertitudes associées pour cinq angles  $\theta$ . D'après (Autuori et al., 2022).

#### 4.4.4 Amplitude de la transition à 2-photons à travers les résonances

Le module et la phase de  $M^{(2)}(E, \theta)$  obtenus expérimentalement sont montrés à la figure 4.9–A–B. Ces quantités présentent des structures liées à la formation du POE à travers les états intermédiaires résonants.

Les énergies  $E \approx E_{1snp} + \hbar\omega_0$  sont caractérisées par une augmentation du module ainsi que par un saut spectral  $\sim \pi$  rad lent de la phase. La région spectrale située entre ces énergies — région inter-résonances — sont caractérisées par une diminution du module accompagnée par des sauts  $\sim \pi$  rad de phase rapides.

Les sauts de phases observés dans les régions de résonances et d'inter-résonances diffèrent par leur rapidité mais aussi par leur dépendance angulaire. En effet, contrairement aux énergies des résonances où le saut de phase se produit identiquement à tous les angles, dans les régions inter-résonances le saut de phase présente une forte dépendance angulaire. Les représentations polaires de  $M^{(2)}(E, \theta)$ , à la figure 4.9–C, ont alors un changement rapide de forme et de phase.

Les résultats théoriques, présentés à la figure 4.9–D-E, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. L'évolution de la phase extraite des données expérimentales diffère légèrement de la théorie par des sauts spectraux atténués et translatés d'environ 30 meV pour les résonances et 80 meV entre les résonances, avec une dépendance angulaire plus prononcée au niveau de la résonance 1s4p.

## 4.5 Discussion

### 4.5.1 Décomposition de l'amplitude de transition sur les ondes partielles

Les caractéristiques spectrales et angulaires observées sont la signature d'une dynamique de photoémission structurée et anisotrope, complètement décrite par l'amplitude de probabilité de transition  $M^{(2)}(E, \theta)$ . Son développement sur les ondes partielles est le suivant :

$$M^{(2)}(E, \theta) = \mathcal{M}_0(E)Y_{00}(\theta) + \mathcal{M}_2(E)Y_{20}(\theta) \quad (4.27)$$

avec  $Y_{l0}(\theta)$  les harmoniques sphériques et  $\mathcal{M}_l(E)$  les éléments matriciels associés au moment angulaire final  $l$ .

Pour des champs monochromatiques, dans notre zone spectrale où le photon XUV de fréquence  $\Omega$  est proche d'atteindre l'énergie des états résonants 1snp, les amplitudes des ondes partielles peuvent être approximées (Cohen-Tannoudji et al., 2008) :

$$\mathcal{M}_l(E) \approx \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_{n=3,4} \frac{\langle 1sEl | z | 1snp \rangle \langle 1snp | z | 1s^2 \rangle}{E_{1s^2} - E_{1snp} + \hbar\Omega + i\varepsilon} \quad (4.28)$$

avec  $|1s^2\rangle$  l'état fondamental initial d'énergie  $E_{1s^2}$  et  $|1sEl\rangle$  l'onde partielle finale considérée d'énergie  $E = E_{1s^2} + \hbar\Omega + \hbar\omega_0$ .

Dans les expériences et les simulations, la durée et la largeur spectrale finies des champs XUV et IR correspondent à un lissage du résultat de l'équation 4.28 (Jiménez-Galán et al., 2016 ; Vacher et al., 2017) qui impacte les variations spectrales de  $\mathcal{M}_l(E)$ .

Les amplitudes et phases des ondes partielles  $s$  et  $d$  extraites des données expérimentales et simulées sont comparées à la figure 4.10. Elles sont déterminées en projetant l'amplitude de la transition résonante  $M^{(2)}(E, \theta)$  (Eq. 4.24) sur les vecteurs orthonormés ( $Y_{00}$  pour l'onde  $s$ ,  $Y_{02}$  pour l'onde  $d$ ). L'amplitude  $M_{ref}^{(2)}(E, \theta)$  de la transition de référence (17-1), dominée par la contribution de l'onde partielle  $s$ , isotrope, ne présente pas de variation spectrale. Au contraire, l'amplitude de transition (15+1) est fortement structurée.

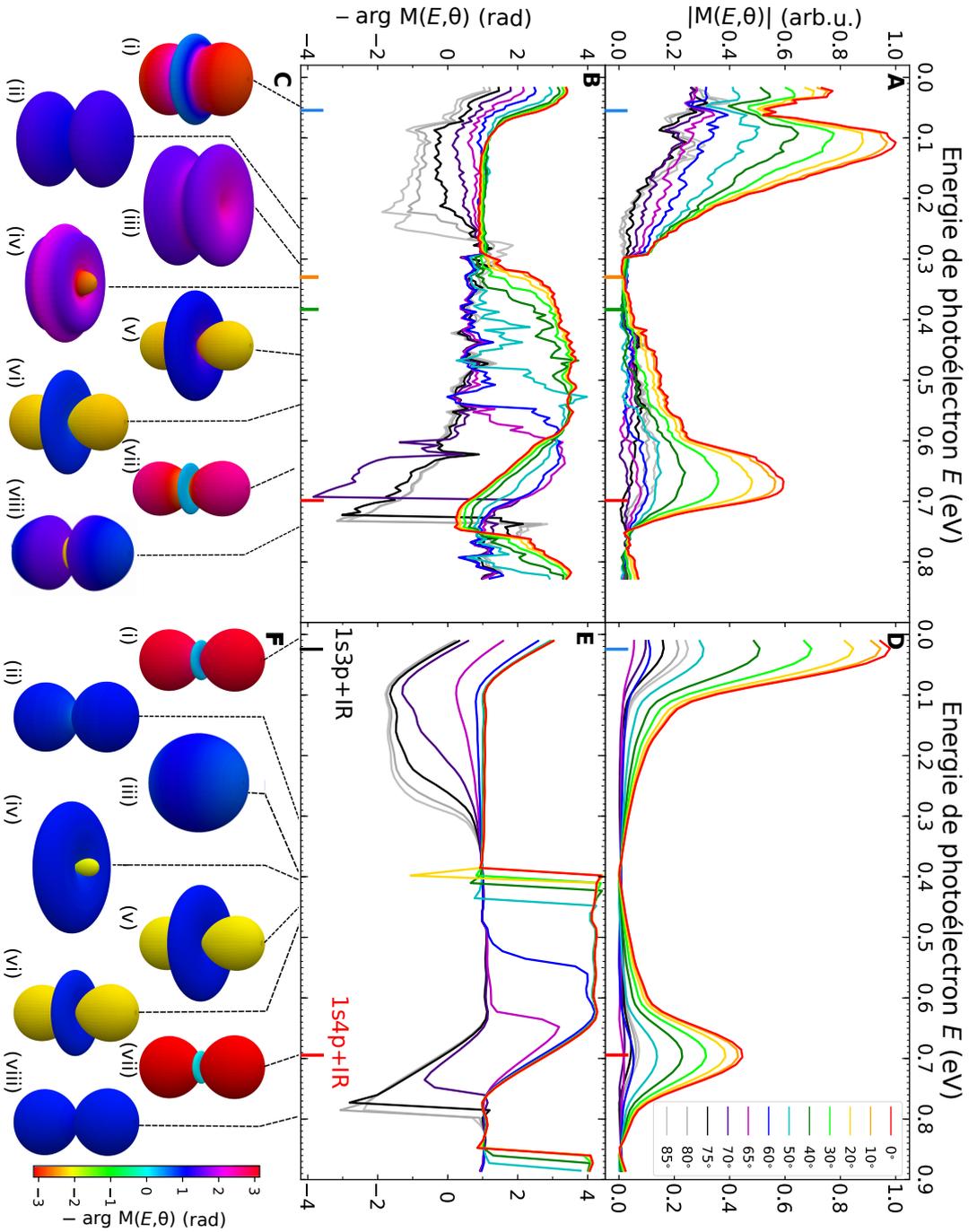


FIGURE 4.9 – **Amplitude de probabilité associée à la transition (1s+1) à deux photons.** Les évolutions spectrale et angulaire du module et de la phase de  $M^{(2)}(E, \theta)$  issues de l'analyse Rainbow RABBIT du spectrogramme  $I_{6^{(T)}}(\tau, E, \theta)$  mesuré (A et B respectivement) et simulé (D et E respectivement). Les phases sont montrées avec un signe négatif pour faciliter la lecture. Représentation polaire de  $M^{(2)}(E, \theta)$  à des énergies spécifiques labelisées de (i) à (viii), où le rayon et la couleur qui dépendent de  $\theta$  correspondent respectivement au module et à la phase extraits des mesures expérimentales (C) et des simulations TDSE (F). D'après (Auttuori et al., 2022).

### Zone spectrale des résonances

Pour les deux contributions  $\mathcal{M}_0$  et  $\mathcal{M}_2$ , nous observons une série de sauts de  $\sim \pi$  rad associés d'une augmentation prononcée du module au niveau des énergies résonantes (0.06 eV et 0.71 eV). Ce comportement est dû à l'annulation et au changement de signe du dénominateur de l'équation 4.28, lorsque  $\Omega$  est résonant ( $\Omega = E_{1snp} - E_{1s^2}$ ) avec un des niveaux  $1snp$  ( $n = 3,4$ ).

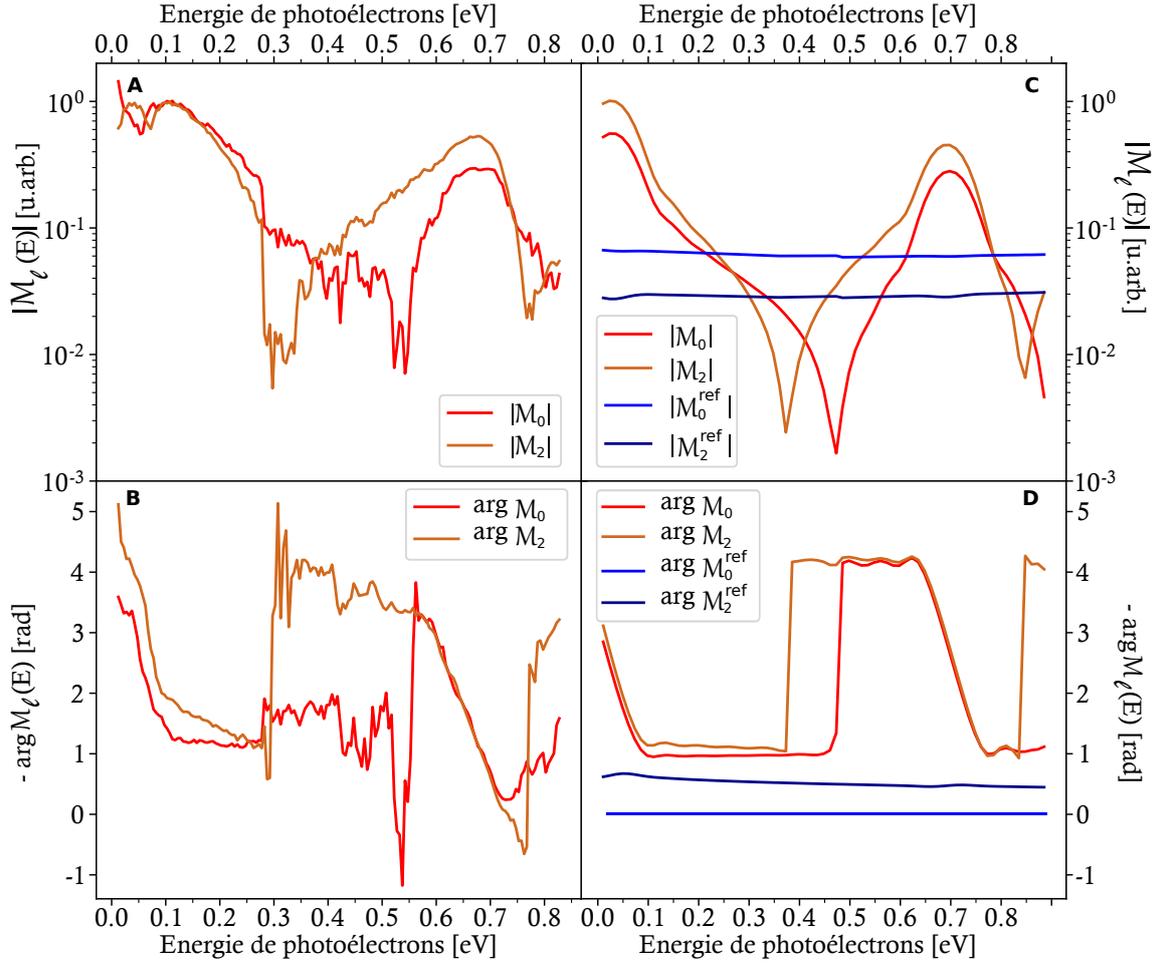


FIGURE 4.10 – **Décomposition de la transition à 2-photons sur les ondes partielles.** Module et phase des amplitudes de transition des ondes partielles  $\mathcal{M}_l(E)$  ( $l = 0,2$ ) obtenus expérimentalement (A et B respectivement) et simulés (C et D respectivement). Les amplitudes des ondes partielles pour la transition de référence sont montrés en C et D, avec  $\mathcal{M}_0^{ref}(E)$  prise comme phase à l'origine. D'après (Autuori et al., 2022).

### Zone spectrale inter-résonances

Entre deux résonances consécutives, deux contributions de signe opposé dominent la somme dans l'Eq. 4.28. Ces contributions s'annulent à une énergie donnée, fixée par les valeurs relatives des numérateurs qui dépendent de  $l$ . L'amplitude

de transition présente alors un minimum local tandis que la phase change abruptement de  $\pi$  rad à 0.47 eV et 0.37 eV pour les ondes partielles  $s$  et  $d$  respectivement, dans les simulations. Ces annulations dépendantes de  $l$ , sont fortement sensibles aux énergies des résonances et à leurs intensités relatives, et donc à la forme exacte du potentiel atomique. Dans la décomposition expérimentale montrée à la figure 4.10–A-B, les annulations et sauts de phase sont mesurés à 0.54 eV et 0.30 eV pour les chemins  $s$  et  $d$  respectivement.

Les empreintes relatives des contributions des ondes partielles  $l$  sur toute la gamme d'énergie sont visibles dans la représentation polaire de l'état quantique final à la figure 4.9–C-F. Elles présentent une bonne correspondance entre expérience et théorie avec un léger décalage en énergie.

Dans la région de la résonance 1s3p, l'onde  $d$  domine. Le moment de transition présente alors un minimum et un changement de signe à l'angle  $\theta_0 \approx 60^\circ$  (Busto et al., 2019 ; Kheifets et Bray, 2021) — rouge à cyan sur la représentation polaire (i) — proche du noeud de  $Y_{20}(\theta)$ .

Lorsque l'énergie augmente, l'amplitude de  $d$  diminue devenant alors moins dominante. L'angle  $\theta_0$  tend alors vers  $90^\circ$  et le changement de signe n'est plus observé (ii). Lorsque la contribution de l'onde  $d$  s'annule, nous observons un état (quasi) sphérique  $s$  (iii). A l'inverse, l'annulation de l'onde  $s$  mène à un état typique  $d$  (vi).

Entre les énergies où l'une des deux contributions s'annule au profil de l'autre, l'écart de  $\pi$  de la phase des ondes partielles cause une interférence destructive aux petits angles. L'état final présente alors une forme en donut (iv) qui évolue vers une forme d'onde  $d$  (v).

Au niveau de la résonance 1s4p (vii et viii), les formes initiales (i and ii) sont retrouvées.

## 4.5.2 Dynamique de photoémission

### 4.5.2.1 Délai de transition

Les mesures expérimentales permettent d'accéder à la dynamique complète, résolue angulairement, de la transition à 2-photons menant à la photoémission. A cette dynamique peut être associé un délai de transition. Cette quantité, spécifique aux processus multiphotoniques, est définie comme la dérivée locale de la phase de transition (Vacher et al., 2017). A l'angle d'émission  $\theta$  :

$$\tau_{tra}(E, \theta) = \frac{\partial \arg M^{(2)}(E, \theta)}{\partial E} \quad (4.29)$$

Les résultats présentés à la figure 4.11–A révèlent que dans les régions des résonances le délai de transition est positif et faiblement anisotrope, alors que dans les régions inter-résonances il est négatif avec une forte dépendance angulaire.

Au niveau des résonances, le délai de transition peut s'interpréter physiquement comme étant la durée effective lors de laquelle l'électron subit un piégeage transitoire sur l'état intermédiaire avant d'atteindre son état final du continuum (Vacher et al., 2017). Cette valeur effective est dépendante de la durée de l'impulsion IR qui agit comme une porte temporelle lors du processus.

Dans la région inter-résonances, le délai prend des valeurs positives et négatives. Dans ce cas, l'interprétation physique de cette quantité n'est pas intuitive. En effet, la dynamique est exclusivement structurée par les interférences quantiques destructives entre les chemins à 2-photons à travers les états intermédiaires 1s3p et 1s4p.

#### 4.5.2.2 Reconstruction complète de la dynamique de photoémission

La transformée de Fourier inverse glissante de l'amplitude de transition  $M^{(2)}(E, \theta)$  (Fig. 4.9) permet de rendre compte plus finement de l'interférence des différentes composantes spectrales dans la formation temporelle du paquet d'onde de photo-électrons. Cette amplitude spectro-temporelle s'écrit :

$$\hat{M}^{(2)}(t, E, \theta) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon M^{(2)}(\varepsilon, \theta) e^{-(\varepsilon-E)^2/2\Delta^2} e^{-i\varepsilon t/\hbar} \quad (4.30)$$

Une analyse de Gabor a été effectuée (fenêtre gaussienne). Une largeur de  $\Delta = 90$  meV (soit 210 meV de largeur à mi-hauteur), s'est trouvée être un bon compromis pour les résolutions spectrale et temporelle. De plus, la fenêtre spectrale est suffisamment fine pour permettre d'avoir un lien direct entre les données temporelles et le taux d'ionisation atomique (A Desrier, 2018). L'origine des temps ( $T_0$ ) est fixée au centre du profil temporel (isotrope) de la SB18, calibré avec la phase linéaire  $\alpha_{16}E'$  (Fig. 4.4-B, Eq. 4.14).  $T_0$  correspond au maximum d'enveloppe du rayonnement IR/XUV.

#### Reconstruction de la dynamique en fonction de l'angle d'émission

Les résultats sont présentés à la figure 4.11-B-C-D, pour trois angles. L'évolution spectrale du délai de transition est superposée aux analyses de Gabor.

Comme anticipé, la dynamique est globalement « retardée » au niveau des résonances, autour de 0.06 eV et 0.66 eV. Entre les résonances, elle est fortement structurée par la présence des sauts de la phase spectrale qui induisent des interférences destructives dans le profil temporel, qui correspondent aux « trous » observés dans l'analyse de Gabor. En particulier, les énergies auxquelles les trous sont présents, étant celles des sauts de phase, croissent avec la valeur de l'angle d'émission  $\theta$  considéré, de 0.33 eV pour  $0^\circ$  à 0.59 eV pour  $65^\circ$ . Par conséquent, la structuration spectrale et temporelle de la dynamique est fortement dépendante de l'angle de photoémission.

A chaque angle, le délai de groupe  $\tau_{tra}$  suit la ligne de crête apparente autour des trous dans les cartes de taux d'ionisation. Cette observation souligne qu'il n'est pas pertinent d'interpréter des délais de groupes négatifs comme des durées pour des paquets d'ondes issus de processus purement quantiques, tels que des interférences destructives. Cela reviendrait à questionner le principe de causalité lui-même (Vaucher et al., 2017).

### Reconstruction de la dynamique en temps réel

L'amplitude spectro-temporelle (Eq. 4.30) permet de décrire en temps réel la dynamique de photoémission résolue angulairement. L'évolution temporelle de l'amplitude complexe d'ionisation, déterminée expérimentalement, est représentée à la figure 4.12. La reconstruction a été effectuée avec une fenêtre centrée sur une énergie de photoélectrons de  $E_0 = 0.67$  eV pour décrire la dynamique au niveau de la résonance 1s4p (Fig. 4.12-A) et sur une énergie de  $E_0 = 0.38$  eV pour décrire la dynamique de la région inter-résonance (Fig. 4.12-B).

Au niveau de la résonance 1s4p, la dynamique de l'amplitude de transition est homogène angulairement. Le maximum d'amplitude est atteint à environ 13 fs de  $T_0$ . Ce retard correspond au délai de transition, qui peut être dans ce cas interprété comme le piégeage transitoire de l'électron sur l'état lié 1s4p. De plus, le POE conserve la même structure spatiale; la direction privilégiée d'émission reste sur l'axe de polarisation du rayonnement ionisant.

Contrairement au comportement observé au niveau de la résonance 1s4p, la dynamique de l'amplitude de transition présente d'importantes variations temporelles dans la région inter-résonances 1s3p - 1s4p. Elles correspondent à de fortes modulations spectrales et angulaires. Au niveau de  $T_0$ , le changement important de la forme du POE est causé par l'interférence temporelle destructive induite par les sauts de  $\pi$  rad de la phase spectrale associés aux angles faibles. Cette interférence disparaît aux angles plus élevés (plus l'angle est grand, plus le saut de phase se fait à des énergies élevées qui sortent de la fenêtre spectrale choisie pour la TF Fig. 4.9). Le changement de structure spatiale du POE à  $T_0$  est tel que la direction d'émission privilégiée devient presque perpendiculaire à l'axe de polarisation du rayonnement ionisant.

Enfin nous observons pour les deux types de région spectrale, une dérive temporelle de  $\pi$  rad de la phase de l'amplitude de transition au cours de l'émission.

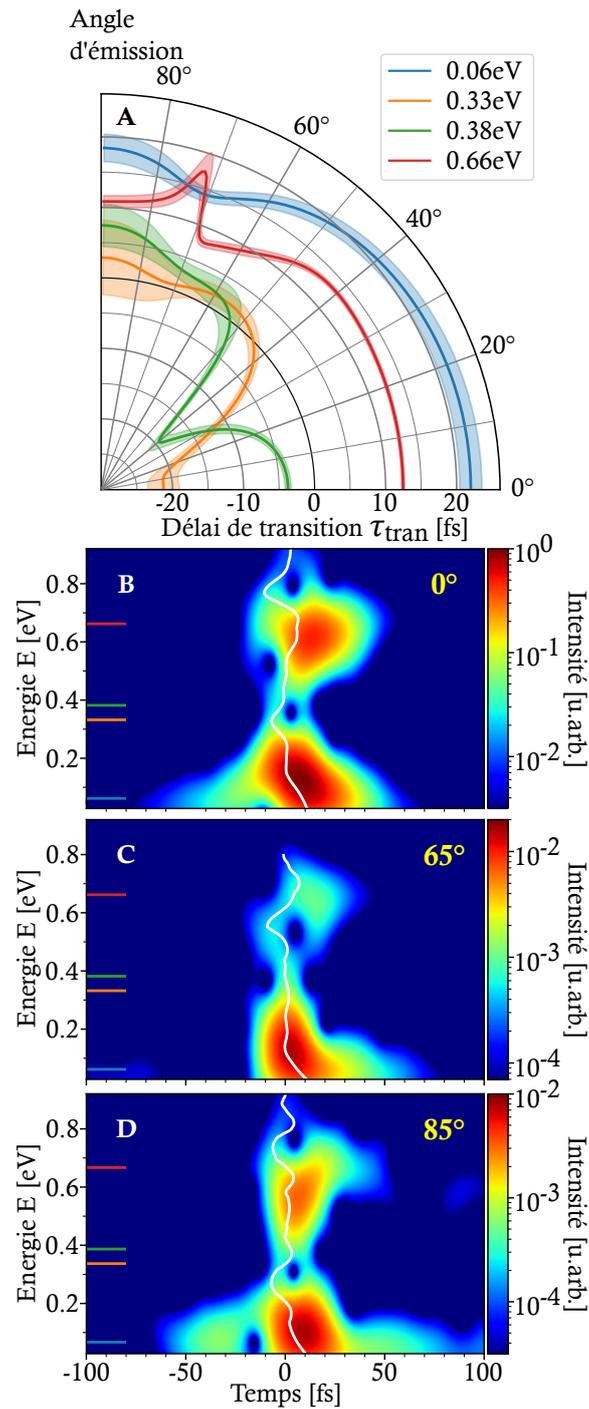


FIGURE 4.11 – **Dynamique de photoémission extraite des amplitudes expérimentales**  $M^{(2)}(E, \theta)$  (A) Dépendance angulaire du délai de transition  $\tau_{\text{tra}}$  déterminé par une interpolation linéaire sur 40 meV au niveau de quatre énergies représentatives indiquées par les segments colorés à la figure 4.9, les incertitudes sont données par l'écart-type. (B, C, D) Formation spectrale et temporelle du processus révélé par les taux d'ionisation filtrés par une porte spectrale, obtenus par l'analyse de Gabor de  $M^{(2)}(E, \theta)$  à trois angles représentatifs : 0°, 65° et 85°. Le délai de transition  $\tau_{\text{tra}}$  en fonction de E est superposé à chaque représentation de Gabor (lignes blanches). D'après (Autuori et al., 2022).

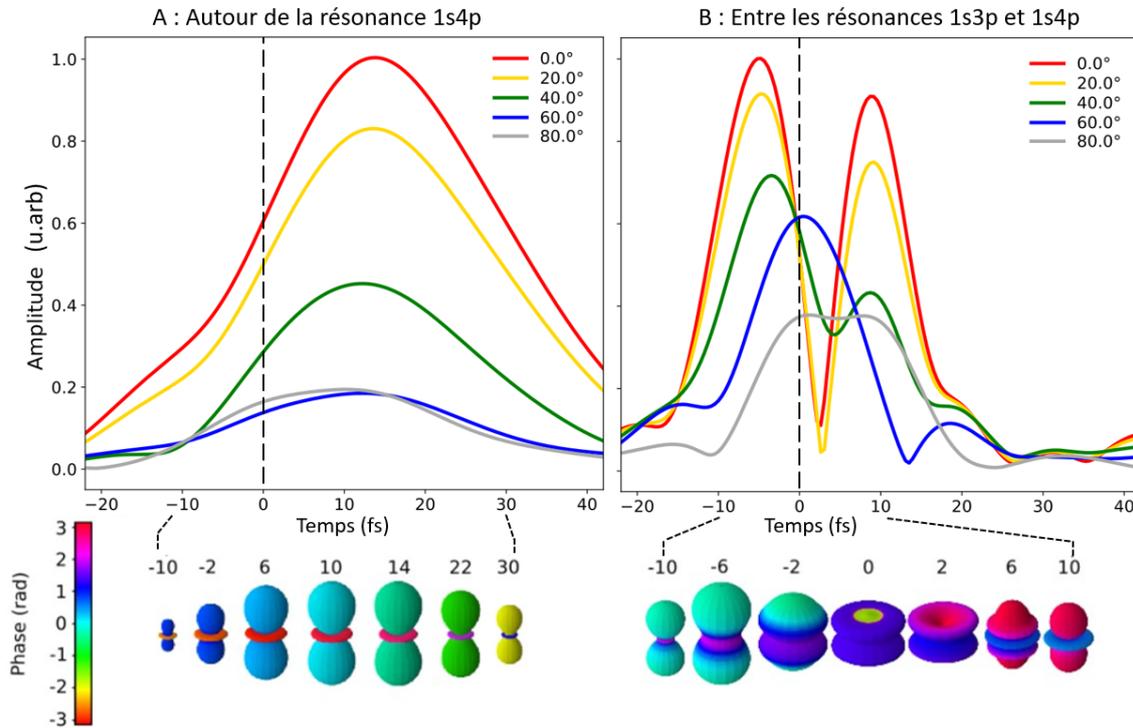


FIGURE 4.12 – *Reconstruction temporelle expérimentale de la dynamique de photoémission.* **A** : au niveau de la résonance  $1s4p$ ,  $E_0 = 0.67$  eV. **B** : au niveau de la région inter-résonance,  $E_0 = 0.38$  eV. Module  $|\hat{M}^{(2)}(t, E_0; \theta)|$  représenté en fonction de l'angle d'émission et en représentation polaire, avec la phase représentée en échelle de couleurs.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude de la dynamique de photoionisation résonante de l'hélium. La technique Rainbow RABBIT nous a permis d'extraire l'évolution particulièrement rapide de la phase spectrale au niveau et entre les résonances. De plus, en accordant la longueur d'onde centrale de l'XUV, nous avons été en mesure d'extraire la dynamique électronique sur une large gamme spectrale, couvrant plusieurs résonances. Enfin, la mesure de l'interférogramme dans un VMIS et l'utilisation d'une méthode de reconstruction analytique des amplitudes complexes sur toute la sphère de photoémission (Joseph et al., 2020) ont permis de résoudre spatialement la dynamique électronique. Ainsi, nous avons pu reconstruire la structure spatiale 3D du POE créé ainsi que son évolution temporelle.

Au niveau des résonances, nous avons mis en évidence le phénomène de piégeage électronique transitoire en mesurant un délai d'ionisation de l'ordre de 13 fs. La stabilité temporelle de la structure du POE est expliquée par la contribution majoritaire de l'onde  $d$ , comme prédit par les règles de propension de Fano généralisée à 2-photons (Busto et al., 2019).

#### 4.5. Discussion

---

Un autre type de dynamique électronique est observé sur la zone spectrale inter-résonance. Le POE présente une forte évolution temporelle. La décomposition sur les ondes partielles nous a permis de l'expliquer : l'évolution temporelle des contributions relatives des ondes  $s$  et  $d$  engendre des annulations des dipôles de transitions. Le POE est structuré par les interférences destructives entre les différents chemins quantiques.

Ces résultats ont nécessité de calibrer soigneusement la dépendance angulaire du POE de référence (17-1). Dans le prochain chapitre, nous présentons un schéma interférométrique qui recourt à un autre POE de référence afin d'accéder plus directement au POE d'intérêt.



# Nouvelle technique d'interférométrie attoseconde

## Introduction

Nous proposons dans ce chapitre une nouvelle technique de spectroscopie attoseconde nous permettant de sonder le paquet d'onde électronique (POE) créé suite à une transition à 2-photons à travers une résonance. Cette technique s'inspire de celle proposée par (Mauritsson et al., 2010), tout en modifiant le POE d'intérêt ainsi que la grandeur mesurée (phase spectrale), comme nous le verrons par la suite. Nous présentons alors cette dernière en introduction.

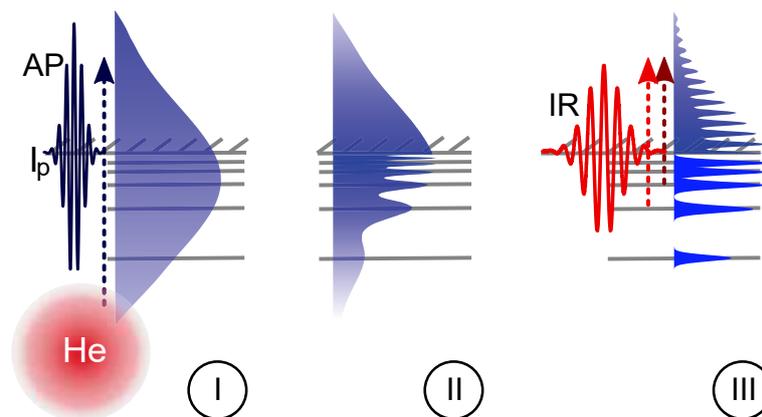


FIGURE 5.1 – *Principe de la technique d'interférométrie électronique attoseconde proposée par (Mauritsson et al., 2010). D'après (Mauritsson et al., 2010).*

## Principe de la technique d'interférométrie électronique attoseconde

(Mauritsson et al., 2010) propose une technique pompe-sonde qui permet de déterminer les composantes d'un POE lié en utilisant un POE libre comme référence. La technique est démontrée sur l'ionisation de l'hélium. Le POE lié d'intérêt est formé de la superposition cohérente d'états liés  $1snp$  ( $n=3,4,5$ ).

Le principe de la technique est schématisé à la figure 5.1. Le système est pompé par une impulsion attoseconde isolée de 350 as et de spectre large d'au-moins 10 eV, centré sur une énergie (24 eV) proche du potentiel d'ionisation. Cette impulsion permet alors la création d'un paquet d'onde libre, la référence, ainsi que le paquet d'onde lié d'intérêt (I). A un délai  $t$  (II), le système est sondé par l'absorption d'une impulsion IR large de 0.53 eV, d'intensité de l'ordre de  $\sim 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> et synchronisée à l'impulsion attoseconde, qui induit la transition à 1-photon des états liés vers ceux du continuum (III).

La distribution en moment des photoélectrons est mesurée dans un VMIS en fonction de  $t$ . Le spectrogramme présenté à la figure 5.2(a) est obtenu en intégrant le signal sur une faible zone angulaire centrée sur la direction de polarisation du laser. Des structures périodiques y sont présentes. Elles résultent des interférences spectrales de différents canaux d'excitation menant à la même énergie finale de photoélectron  $E$ .

## Interférogramme mesuré

### *Interférences "directe-indirecte"*

Les franges inclinées observées sur le spectrogramme sont dues à l'interférence entre le canal d'ionisation directe (transition depuis l'état fondamental) et le canal d'ionisation indirecte (transition depuis un état excité  $E_i$ ), tout deux menant à la même énergie dans le continuum :  $E_i + \hbar\omega = E$ . Au délai  $t$ , l'état du continuum d'énergie  $E$  et l'état lié d'énergie  $E_i$  ont accumulé la différence de phase  $(E - E_i)t/\hbar$ . Les franges d'interférence, définies comme les courbes de différence de phase constante, sont alors des hyperboles qui se rapprochent lorsque le délai augmente.

### *Battements quantiques*

Le spectrogramme contient aussi la signature de battements quantiques, qui sont les interférences entre deux canaux d'ionisation indirecte. L'impulsion IR peut mener aux excitations simultanées de plusieurs états liés ( $i, j$ ) vers un même état du continuum :  $E_i + n\hbar\omega = E_j + n'\hbar\omega'$ , avec  $(\omega, \omega')$  dans la largeur spectrale de l'impulsion IR, et  $(n, n')$  des nombres de photons pouvant être différents (typiquement un ou deux). Ce type d'interférence produit des structures périodiques dans la probabilité d'ioni-

---

sation. La différence de phase accumulée, égale à  $(E_j - E_i)t/\hbar$ , étant indépendante de l'énergie de photoélectron  $E$ , le signal de battements quantiques apparaît comme des structures verticales périodiques.

## Analyse des résultats

### *Analyse fréquentielle du spectrogramme*

La figure 5.2(b) présente la transformée de Fourier du spectrogramme mesuré. Les bandes verticales de faibles énergies sont associées aux battements quantiques entre les paires d'états 3p-4p, 2p-3p, et 2p-4p, alors que les autres bandes inclinées à 45° sont dues aux interférences directe-indirecte impliquant les états  $1snp$  ( $n=3,4,5$ ).

La périodicité du signal des battements quantiques étant indépendante de l'énergie de photoélectron  $E$ , la fréquence de Fourier  $E'$  associée est constante. Les battements quantiques apparaissent alors comme des lignes verticales.

En revanche, la différence de phase accumulée étant proportionnelle à  $E$  pour les interférences "directe-indirecte", elles apparaissent comme des lignes obliques à 45°. La transformée de Fourier du spectrogramme permet d'identifier directement les composantes du POE lié sondé. En effet, les énergies des états liés peuvent être lues d'après les intersections des lignes à 45° avec l'abscisse  $E = 0$  eV. De plus, les intensités relatives des lignes 45° sont directement liées aux contributions de chaque état lié au signal d'ionisation.

### *Apport de la dimension spatiale de la photoémission*

Les processus électroniques responsables des deux types de structures observées sur la transformée de Fourier du spectrogramme peuvent être identifiés grâce à la dimension spatiale de la photoémission. Les coefficients des polynômes de Legendre  $h_1(E, t)$  et  $h_2(E, t)$ , sont représentés aux figures 5.2(c) et 5.2(e), respectivement. Nous pouvons constater que les droites à 45° sont présentes sur l'analyse fréquentielle de  $h_1(E, t)$  (Fig. 5.2(d)) et les droites verticales sur l'analyse fréquentielle de  $h_2(E, t)$  (Fig. 5.2(d)).

Les ordres pairs des polynômes de Legendre contiennent l'information sur l'interférence de processus d'ionisation qui mène le système à des états de même parité, alors que les ordres impairs contiennent l'information sur l'interférence de processus d'ionisation qui mènent le système à des états de différentes parités. Les structures visibles sur la transformée de Fourier de  $h_1(E, t)$  sont associées aux ionisations directe-indirecte : une ionisation à un photon du système depuis son état fondamental et une ionisation à deux photons successifs depuis ce même état fondamental *via* un état  $1snp$ . En revanche, les battements quantiques impliquant le même type de transition apparaissent sur  $h_2(E, t)$  : ionisations à deux photons successifs à travers deux états excités différents  $1snp$ .

La dimension spatiale permet alors de dissocier et de caractériser les deux proces-

sus d'interférences, fondamentalement différents, qui se réalisent dans l'expérience pompe-sonde.

Finalement, la technique proposée par (Mauritsson et al., 2010) permet de déterminer les composantes d'un paquet d'onde lié ainsi que leurs amplitudes relatives. Par contre, la question de l'extraction de la phase associée à chaque composante du POE restait ouverte. En effet, (Mauritsson et al., 2010) mentionne qu'en principe cette phase pourrait être extraite, mais le 'comment' n'est ni explicité ni réalisé.

### **Avantages de la technique**

#### *POE caractérisé directement de l'analyse fréquentielle*

La détermination des énergies des états excités par l'impulsion XUV est réalisée par l'analyse fréquentielle de l'interférogramme. Cette démarche offre deux avantages :

- une calibration intrinsèque en énergie : chaque état lié est caractérisé par une fréquence absolue
- une résolution en énergie donnée par la résolution de l'analyse fréquentielle : elle est égale à l'inverse de la durée du spectrogramme sur lequel la transformée de Fourier est appliquée

#### *Impulsions pompe et sonde non superposées temporellement*

Le schéma interférométrique sur lequel est basé cette technique est effectif tant que les états liés sont peuplés. Alors, le retard  $t$  maximal auquel l'impulsion IR (sonde) peut ioniser le système après l'impulsion XUV (pompe) est donné par la durée de vie des états liés (1.76 ns pour l'état  $1s3p$  (Johansson et al., 2003)), et non par la durée d'impulsion ( $\sim 30$  fs pour le laser FAB1) comme c'est le cas avec la technique RABBIT. Cela permet de réaliser l'interférogramme sur des durées bien plus longues que celle de la superposition temporelle des impulsions XUV et IR. Dans le cas de (Mauritsson et al., 2010), l'analyse fréquentielle étant faite sur quelques dizaines de femtosecondes, la résolution obtenue est plus qu'un facteur 100 plus fine que celle conférée par la limite de Fourier de l'impulsion XUV utilisée. Le second avantage conféré par une pompe retardée est qu'elle n'affecte pas la formation du POE d'intérêt.

### **Nouvelle technique proposée dans cette thèse**

#### *Généralisation de la technique de (Mauritsson et al., 2010)*

Dans cette thèse, nous proposons une généralisation de la technique développée par (Mauritsson et al., 2010), qui permet de caractériser complètement en amplitude et phase le POE libre créé par une transition à 2-photons résonante. Nous inversons alors les rôles des POE qui interfèrent, en sondant le POE libre initial par le POE "indirect" créé ultérieurement. En effet, afin de conserver les avantages de la technique

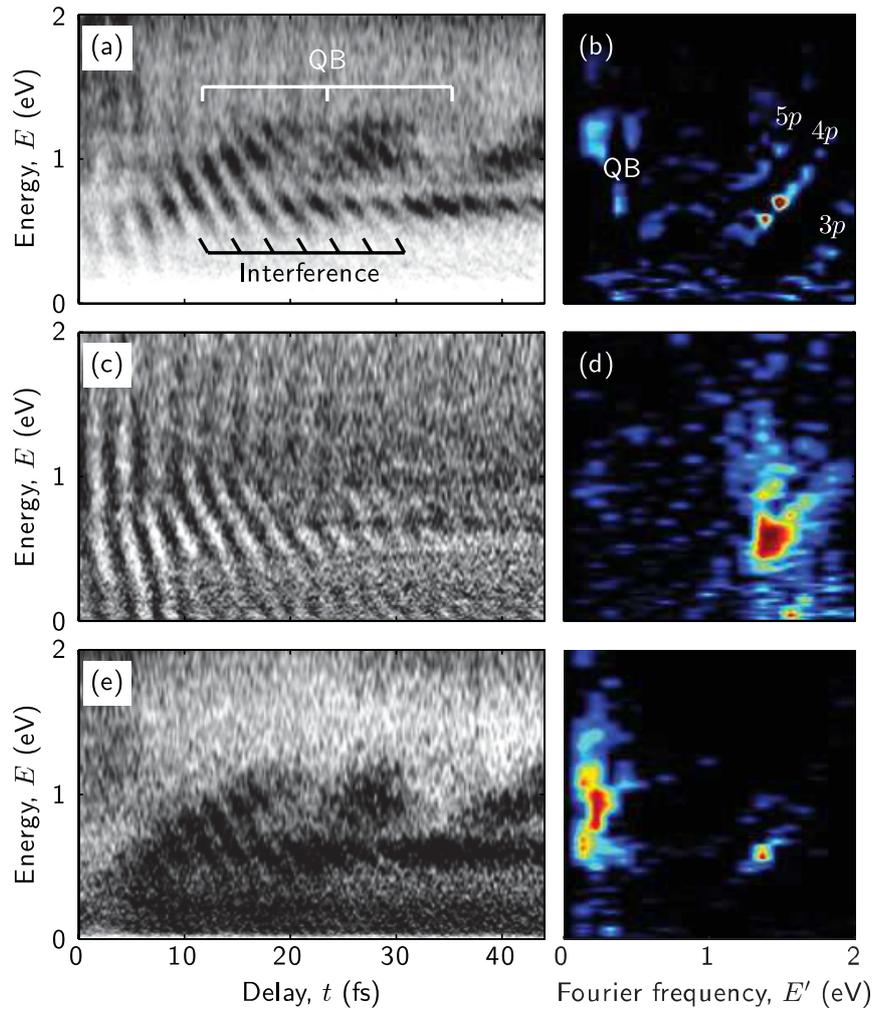


FIGURE 5.2 – **Résultats expérimentaux.** (a) Spectre de photoélectrons émis le long de la polarisation du rayonnement en fonction du délai  $t$ . (b) Analyse de Fourier montrant les composantes  $3p$ ,  $4p$ ,  $5p$  ainsi que les battements quantiques  $4p-5p$ . (c)  $h_1(E, t)$  et (d) son analyse de Fourier. (e)  $h_2(E, t)$  et (f) son analyse de Fourier. D'après (Mauritsson et al., 2010).

de (Mauritsson et al., 2010) que nous venons d'évoquer, nous utilisons la transition de référence suivante : absorptions successives, séparées d'un délai variable, d'un photon XUV qui peuple l'état résonant puis d'un photon IR qui induit l'ionisation.

Tandis que (Mauritsson et al., 2010) utilise une impulsion attoseconde unique associée à un spectre ( $\sim 10$  eV) de largeur suffisante pour créer des POE liés et libre, nous utilisons des impulsions synchronisées, une impulsion XUV (harmonique,  $\sim 500$  meV) et une impulsion IR ( $\sim 70$  meV).

Suivant le schéma interférométrique de (Mauritsson et al., 2010), une impulsion IR retardée permet l'ionisation indirecte. Celle que nous utilisons est d'intensité suffisamment faible ( $\sim 10^{10}$  W.cm $^{-2}$ ) pour ne permettre que des transitions à un photon. De plus, elle est plus fine spectralement et ne permet pas d'induire des battements quantiques.

Enfin, contrairement à la technique de (Mauritsson et al., 2010), l'adaptation que nous proposons implique l'interférence des canaux d'ionisation directe (transition à 2-photons) et indirecte menant à un état final de même parité. Ce processus apparaît alors sur les polynômes de Legendre d'ordres pairs.

#### *Comparaison avec la technique RABBIT*

Le nouveau schéma interférométrique est comparé au schéma RABBIT à la figure 5.3. Dans les deux cas, une transition résonante à 2-photons (XUV+IR) est sondée. Le POE créé par l'absorption de photons XUV et IR est la superposition cohérente d'un paquet d'onde lié, d'énergie  $E_{res}$ , et d'un paquet d'onde libre centré sur l'énergie  $E_f = E_{res} + \hbar\omega_0$ , avec  $\omega_0$  dans la largeur spectrale de l'impulsion IR. La différence fondamentale de ces deux techniques provient de la transition de référence considérée. Celle de la nouvelle technique permet d'accéder directement à la dynamique de la transition résonante caractérisée par la phase  $\Phi_R$ , alors que celle du RABBIT, ayant un état de transition, induit la mesure d'une dynamique relative  $\Phi_R - \Phi_{ref}$ .

En effet, la référence de la nouvelle technique implique deux transitions successives à un photon, ce qui minimise les causes possibles de déphasages additionnels et en fait une référence idéale : la première transition est une transition entre deux états liés qui permet de ne pas avoir de contribution de l'impulsion XUV de pompe à la phase spectrale du POE; la deuxième transition, entre un état lié et un état du continuum, induit un POE de référence de même largeur spectrale que l'impulsion IR de sonde. Les impulsions IR étant bien contrôlées peuvent être limitées par Fourier, c'est-à-dire sans phase spectrale.

Pour comparaison, la référence du RABBIT est une transition à 2-photons (XUV-IR) qui passe par un état intermédiaire avant l'émission stimulée du photon IR. Ainsi la phase de diffusion sur l'état intermédiaire - même faible - est en principe à prendre en compte.

Toutefois, un inconvénient intrinsèque à la nouvelle technique est lié à la faible lar-

geur spectrale du POE de référence qui ne permet de sonder le POE résonant que sur une petite zone spectrale autour de la résonance, à la différence de la technique RABBIT qui permet d'étudier les régions inter-résonances.

Dans ce chapitre, nous décrivons la nouvelle technique de spectroscopie atto-seconde en présentant le schéma interférométrique sur lequel elle est basée puis en décrivant, en s'appuyant d'une simulation, la démarche d'extraction de l'information sur la dynamique du POE sondée à partir de l'interférogramme.

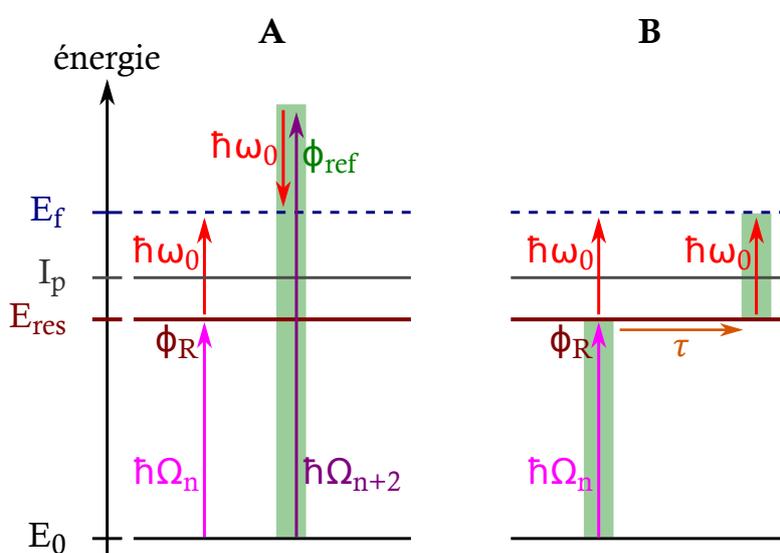


FIGURE 5.3 – *Comparaison des schémas interférométriques de la technique RABBIT (A) et de la nouvelle technique (B). Dans les deux cas, la transition résonante à 2-photon, un photon XUV harmonique ( $\hbar\Omega_n$ ) et un photon du laser IR fondamental ( $\hbar\omega_0$ ), est sondée. La transition de référence (surlignée en vert) diffère. Pour la technique RABBIT (A) : absorption d'un photon XUV ( $\hbar\Omega_{n+2}$ ) et émission stimulée d'un photon IR ( $\hbar\omega_0$ ). Pour la nouvelle technique (B) : absorption d'un photon XUV ( $\hbar\Omega_n$ ) puis absorption d'un photon IR ( $\hbar\omega_0$ ) retardée de  $\tau$ . Cette référence permet d'accéder directement à la dynamique de la transition résonante caractérisée par la phase  $\Phi_R$ , alors que celle du RABBIT, ayant un état de transition, induit la mesure d'une dynamique relative  $\Phi_R - \Phi_{ref}$ .*

## 5.1 Schéma d'interférométrie attoseconde

Le principe de la technique d'interférométrie électronique attoseconde que nous proposons est schématisé à la figure 5.4.

### Superposition cohérente de paquets d'ondes lié et libre

① A l'instant initial ( $t = 0$ ), une transition à 2-photons est induite par l'absorption de photons XUV ( $\hbar\Omega_n$ ) et IR ( $\hbar\omega_0$ ). La bande spectrale de l'XUV comprend l'énergie d'une résonance  $E_{res}$ , proche du seuil d'ionisation. La transition à 2-photons induit l'ionisation du système vers des états du continuum d'énergie  $E_f$  : un POE est créé centré sur  $E_{res} + \hbar\omega_0$ , dont la largeur spectrale est déterminée par la convolution des impulsions IR et XUV, et la dépendance spectrale du dipôle de transition à 2-photons.

L'émission du POE est retardée lorsqu'elle est induite par la transition à 2-photons résonante (Vacher et al., 2017). Nous caractérisons ce retard par une quantité de phase négative : un POE équivalent émis instantanément suite à une transition à 2-photons non résonante a accumulé  $\Phi_R$  de plus que le POE résonant qui est retardé de :

$$\tau_{tra} = \hbar \frac{\partial \Phi_R}{\partial E} \quad (5.1)$$

$\tau_{tra}$  est le délai de transition. Il est représenté à la figure 5.4-B comme étant la différence entre le délai qui sépare la pompe (XUV/IR<sub>gen</sub>) de la sonde IR<sub>hab</sub> et le délai qui sépare les POE qui interfèrent.

La fonction d'onde du système, composée de la superposition cohérente d'un état lié  $|res\rangle$ , la résonance d'étude, et d'états du continuum  $|E_f\rangle$ , s'écrit alors :

$$\Psi(0) = a_{res}|res\rangle + \int dE_f a_f e^{-i\Phi_R(E_f)} |E_f\rangle \quad (5.2)$$

avec  $a_{res}$  l'amplitude du paquet d'onde de l'état résonant et  $a_f$  l'amplitude des paquets d'onde du continuum.

### Evolution temporelle des paquets d'onde

L'évolution des paquets d'onde pendant un certain temps  $\tau$  se traduit par une phase accumulée dont la quantité est proportionnelle à  $\tau$  et à leur énergie ( $\phi_{acc}(E, \tau) = E\tau/\hbar$ ). Alors, à l'instant  $t = \tau$ , la fonction d'onde du système s'écrit :

$$\Psi(\tau) = a_{res} e^{iE_{res}\frac{\tau}{\hbar}} |res\rangle + \int dE_f a_f e^{i(E_f\frac{\tau}{\hbar} - \Phi_R(E_f))} |E_f\rangle \quad (5.3)$$

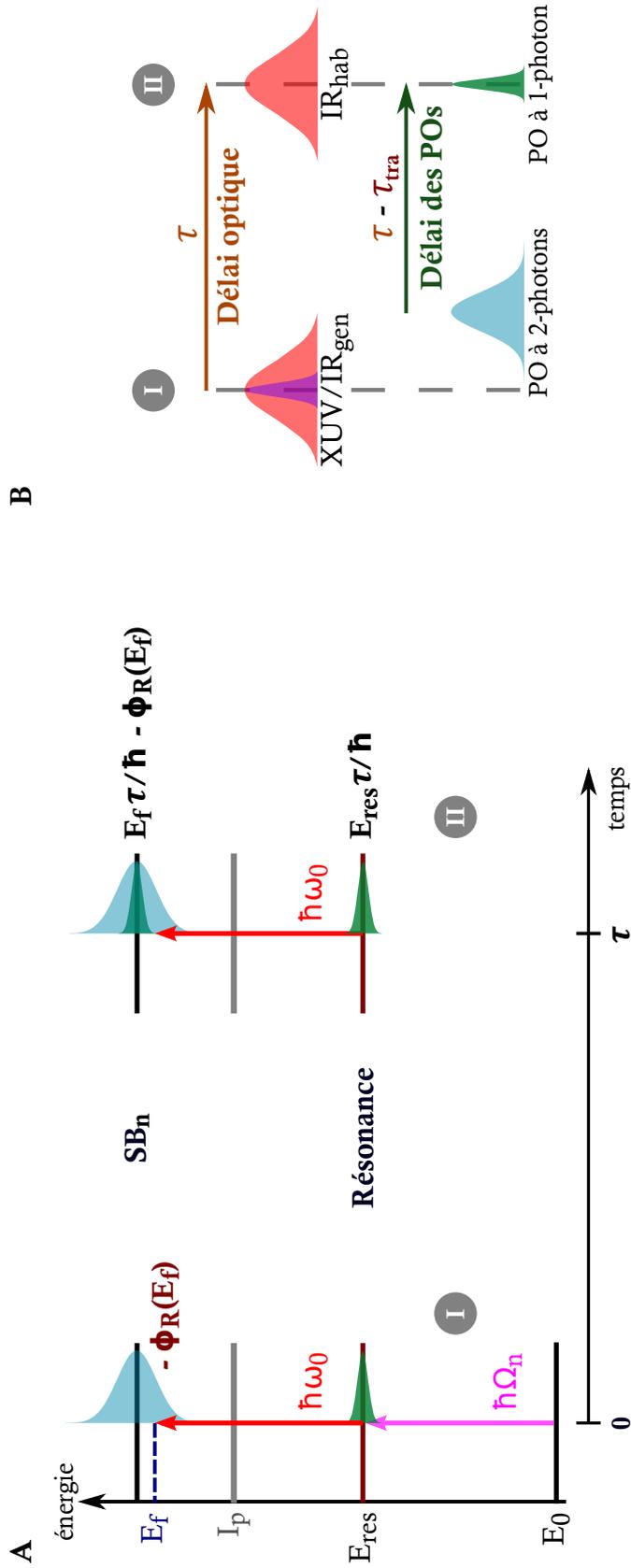


FIGURE 5.4 – Principe de la nouvelle technique d'interférométrie électronique attoseconde. **A** : Schéma interférométrique. **B** : Interprétation du délai de transition

### Interférence spectrale des paquets d'onde

② Afin de créer un POE de référence dans le continuum, le paquet d'onde lié est projeté à la même énergie que le paquet d'onde libre par l'absorption d'un photon IR. L'interférence spectrale contient alors leur différence de phase :

$$\Delta\phi(E_f, \tau) = \underbrace{\frac{E_f - E_{res}}{\hbar}}_{f_{osc}(E_f)} \tau - \Phi_R(\mathbf{E}_f) \quad (5.4)$$

Finalement, aux énergies  $E_f$ , le signal de photoélectrons oscille à la fréquence angulaire  $f_{osc}(E_f) = (E_f - E_{res})/\hbar$  en fonction du retard  $\tau$ , avec une phase qui décrit la dynamique de la transition résonante,  $\Phi_R(E_f)$ .

### Mise en oeuvre expérimentale

La mise en oeuvre expérimentale de ce schéma interférométrique nécessite deux impulsions IR, une superposée temporellement à l'impulsion XUV et une impulsion de sonde avec un retard variable pouvant atteindre plusieurs centaines de femtosecondes. Le dispositif expérimental (Fig. 2.1), décrit au chapitre 2, est très similaire à celui permettant de réaliser la technique RABBIT. La seule différence est que le filtre Al, utilisé pour filtrer la partie rémanente de l'impulsion IR de génération, n'est pas utilisé dans la nouvelle technique. Ainsi, le bras de génération de l'interféromètre fournit les deux impulsions synchronisées XUV et IR ( $IR_{gen}$ ) qui induisent la transition à 2-photons d'étude. Le bras d'habillage permet de sonder le système au délai  $\tau$  avec une seconde impulsion IR ( $IR_{hab}$ ).

## 5.2 Modèle simplifié

Des simulations quantiques de ce schéma ont été effectuées par Richard Taïeb et Jérémie Caillat du LCPMR. Elles ont été faites dans les conditions expérimentales du chapitre 6 et seront présentées dans ce même chapitre (section 6.1). Ces simulations nécessitant un grand nombre de pas en délai, en comparaison du RABBIT, sont très demandeuses en temps de calcul (typiquement plus d'une semaine). Elles ne permettent donc pas une étude détaillée de tous les paramètres de l'interaction. Nous présentons dans cette section un modèle simplifié simulant l'interférence des deux POE. Nous nous plaçons dans le cas de la photoionisation à 2-photons de l'hélium à travers l'état  $1s3p$ . Le signal  $S_T(E_f, \tau)$  simulé est celui de la bande satellite SB16.

## 5.2. Modèle simplifié

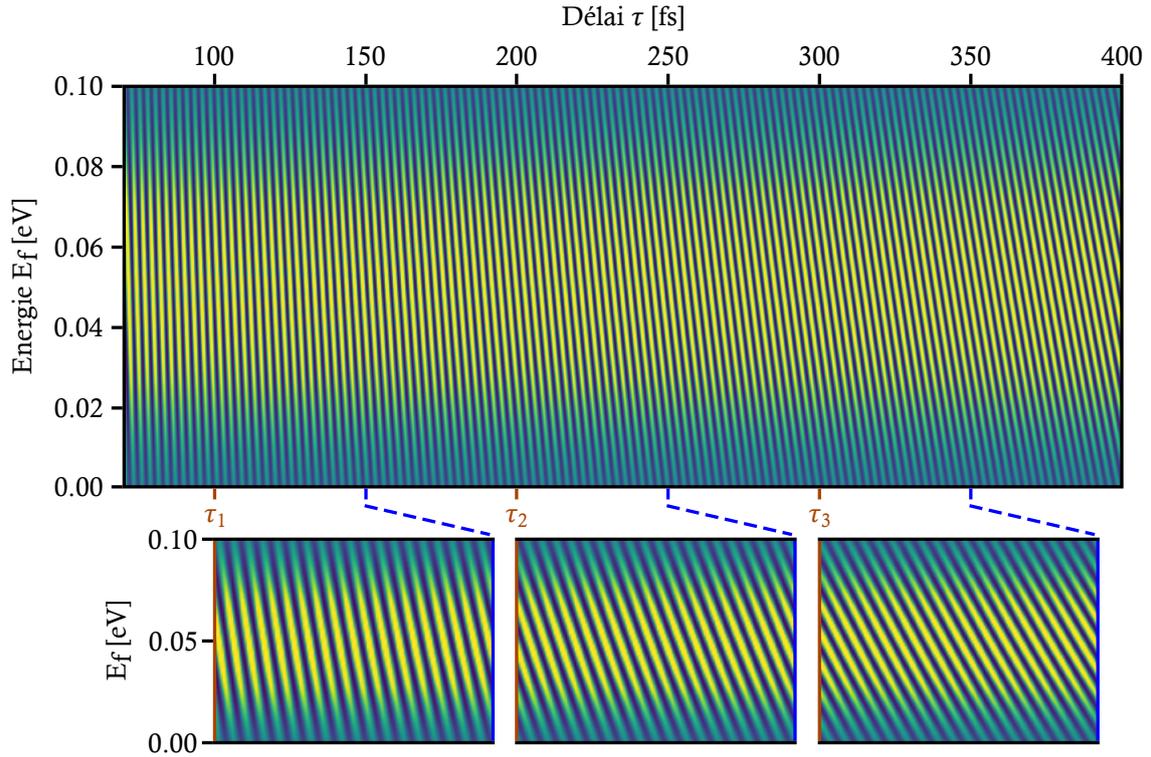


FIGURE 5.5 – **Interférogramme simulé** avec  $\tau_{tra} = 20$  fs. Sections de 50 fs (en bas) aux délais  $\tau_1 = 100$  fs,  $\tau_2 = 200$  fs, et  $\tau_3 = 300$  fs.

Le POE émis suite à la transition directe à 2-photons, porteur de la phase  $\Phi_{2h\nu}(E_f, \tau) = E_f \tau / \hbar - \Phi_R(E_f)$ , est décrit par :

$$S_{2h\nu}(E_f, \tau) = e^{-i\Phi_{2h\nu}(E_f, \tau)} \quad (5.5)$$

La phase  $\Phi_R$  est simulée comme étant linéaire, de coefficient directeur donné par le délai de transition :

$$\Phi_R(E_f) = \frac{\tau_{tra}}{\hbar} E_f \quad (5.6)$$

Nous présentons ici le résultat de la simulation avec  $\tau_{tra} = 20$  fs, qui correspond au délai déterminé expérimentalement dans le chapitre suivant.

Le POE de référence associé à la transition indirecte, émis depuis l'état  $1s3p$  et porteur de la phase  $\Phi_{ref}(\tau) = E_{1s3p} \tau / \hbar$ , est décrit par :

$$S_{ref}(E_f, \tau) = A_{IR}(E_f) e^{-i\Phi_{ref}(\tau)} \quad (5.7)$$

La largeur du POE de référence étant le facteur limitant, par simplicité, nous avons donné une amplitude spectrale seulement au paquet d'onde de référence ( $A_{IR}$ ). L'état résonant est considéré comme infiniment fin spectralement, d'énergie  $E_{1s3p} = -1.50$

eV. L'amplitude de  $S_{ref}$  est alors celle de l'impulsion IR. Elle est simulée avec une gaussienne centrée sur  $E_{1s3p} + E_{IR}$ , avec  $E_{IR} = 1.55$  eV, et de largeur à mi-hauteur  $\Delta E_{IR} = 70$  meV :

$$A_{IR}(E_f) = e^{-\left(\frac{E_f - (E_{1s3p} + E_{IR})}{2\sigma}\right)^2} \quad (5.8)$$

avec  $\sigma = \Delta E_{IR} / 2\sqrt{2\ln(2)}$ .

Enfin, la superposition cohérente des deux POE est simulée en calculant :

$$S_T(E_f, \tau) = \left| S_{2h\nu}(E_f, \tau) + S_{ref}(E_f, \tau) \right|^2 \quad (5.9)$$

### 5.3 Analyse de l'interférogramme

#### Franges d'interférence

L'interférogramme simulé en prenant en compte un délai de transition de 20 fs est présenté à la figure 5.5.

L'interférogramme est constitué de franges, chacune caractérisée par la phase  $\Delta\Phi$  (Eq. 5.4),  $\Delta\Phi = 2k/\pi = \text{constante}$  ( $k$  entier). Ces franges sont donc des sections d'hyperboles, qui s'approximent à des droites sur cette gamme spectrale. Elles sont de plus en plus inclinées lorsque que le délai  $\tau$  augmente. A une énergie de photoélectrons donnée  $E_f$ , la fréquence d'oscillation du signal  $f_{osc}$  augmente. Une autre façon de voir les choses est d'observer l'augmentation du nombre de franges à des délais fixés. Sur la même largeur spectrale de 0.10 eV nous comptons 3 franges à  $\tau_1$ , 4 franges à  $\tau_2$ , et 7 franges à  $\tau_3$ .

#### Analyse fréquentielle

En appliquant la transformée de Fourier (FFT) le long de la coordonnée  $\tau$  de l'interférogramme (Fig. 5.5) nous obtenons sa décomposition fréquentielle, représentée à la figure 5.6-A. Sur la largeur spectrale de la SB16, le signal de photoélectrons oscille à des fréquences proches de celle de l'IR. La fréquence centrale de l'impulsion ( $E_{IR} = 1.55$  eV) est atteinte à 0.05 eV ( $E_{1s3p} + E_{IR}$ ), et correspond au maximum d'amplitude d'oscillation.

La fréquence centrale des oscillations  $f_{osc}$  est linéaire avec l'énergie des photoélectrons  $E_f$ , et sa pente est égale à 1. La fréquence d'oscillation du signal d'interférence correspond alors à la différence d'énergie des états sur lesquels évoluent les POE avant leur interférence en  $E_f$  :  $f_{osc} = (E_f - E_{res})/\hbar$

### 5.3. Analyse de l'interférogramme

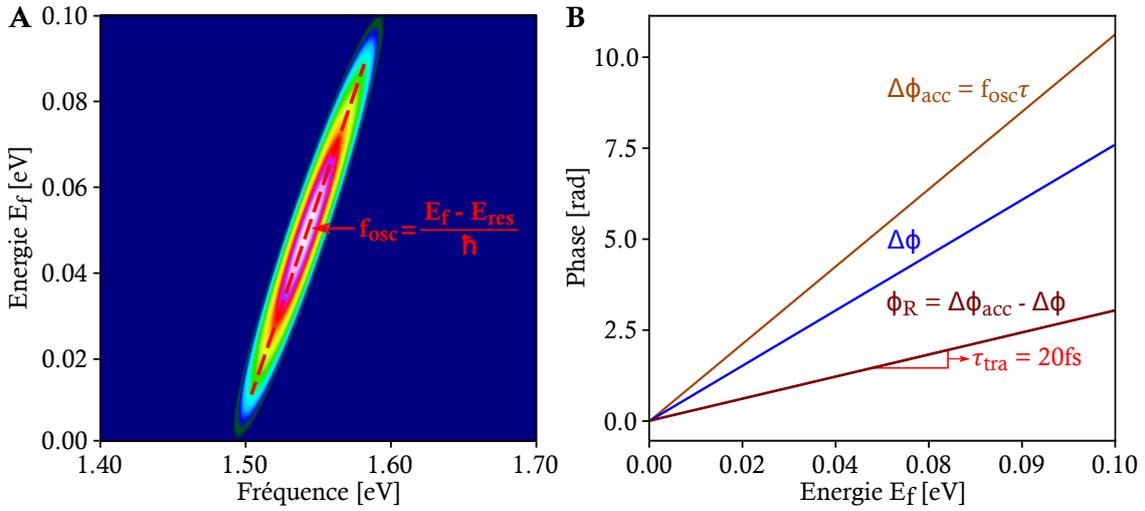


FIGURE 5.6 – **Analyse de l'interférogramme simulé avec un délai de transition de 20 fs.** **A** : Analyse fréquentielle, la FFT est appliquée pour des délais  $\tau$  compris entre 70 fs et 400 fs. **B** : Détermination de la contribution introduite par la résonance  $\Phi_R$  (en rouge) à la phase des oscillations  $\Delta\Phi$  (en bleu) en soustrayant cette dernière à la phase  $\Delta\Phi_{acc}$  (en orange).

#### Phase du POE résonant $\Phi_R$

La figure 5.6-B présente la détermination de la phase  $\Phi_R$  introduite par la résonance à partir de la phase  $\Delta\Phi$  extraite des oscillations à la fréquence  $f_{osc}$ .

Dans le cas où la transition directe à 2-photons est instantanée, les paquets d'ondes, d'énergie  $E_{1s3p}$  et  $E_f$ , évoluent pendant la même durée  $\tau$  avant d'interférer. Leur différence de phase est alors :  $\Delta\Phi_{acc}(E_f, \tau) = f_{osc}\tau$ . Cette phase, représentée pour  $\tau = 70$  fs à la figure 5.6, est supérieure à celle extraite des oscillations.

Dans le cas où la transition prend une durée  $\tau_{tra}$  pour se réaliser, les deux paquets d'ondes n'évoluent pas pendant la même durée sur leur états respectifs avant d'interférer. En effet, le paquet d'onde libre évolue pendant  $(\tau - \tau_{tra})$ . Par rapport au cas instantané, la différence de phase des paquets d'ondes qui interfèrent est alors réduite de  $\Phi_R(E_f) = E_f\tau_{tra}/\hbar$ . Plus l'émission du paquet d'onde est retardée, plus l'évolution spectrale de  $\Delta\Phi$  est lente.

Finalement, la phase  $\Phi_R$  peut être déterminée en soustrayant la différence de phase extraite de l'interférogramme  $\Delta\Phi$  de la différence de phase théorique associée au cas instantané  $\Delta\Phi_{acc}$  :

$$\Phi_R(E_f) = \Delta\Phi_{acc}(E_f, \tau) - \Delta\Phi(E_f, \tau) \quad (5.10)$$

Le délai de transition correspond à la pente de  $\Phi_R$ . Nous retrouvons la valeur introduite dans la simulation.

### Evolution temporelle de $\Delta\Phi$

En considérant que  $\Phi_R$  est linéaire, définie selon la relation 5.6, nous réécrivons l'expression 5.4 :

$$\Delta\phi(E_f, \tau) = \frac{E_f}{\hbar}(\tau - \tau_{tra}) - \frac{E_{res}}{\hbar}\tau \quad (5.11)$$

Cette forme permet d'expliciter la dépendance spectrale de  $\Delta\Phi$ . Elle est linéaire, de pente :  $(\tau - \tau_{tra})/\hbar$ .

Pour les trois sections du spectrogramme de 50 fs indiquées à la figure 5.5, la phase des oscillations à  $f_{osc}$  extraite par FFT est représentée à la figure 5.7–A. Nous pouvons observer l'évolution temporelle conjointe de  $\Delta\Phi$  et de  $\Phi_{acc}$ , leur écart constant étant  $\Phi_R$ .

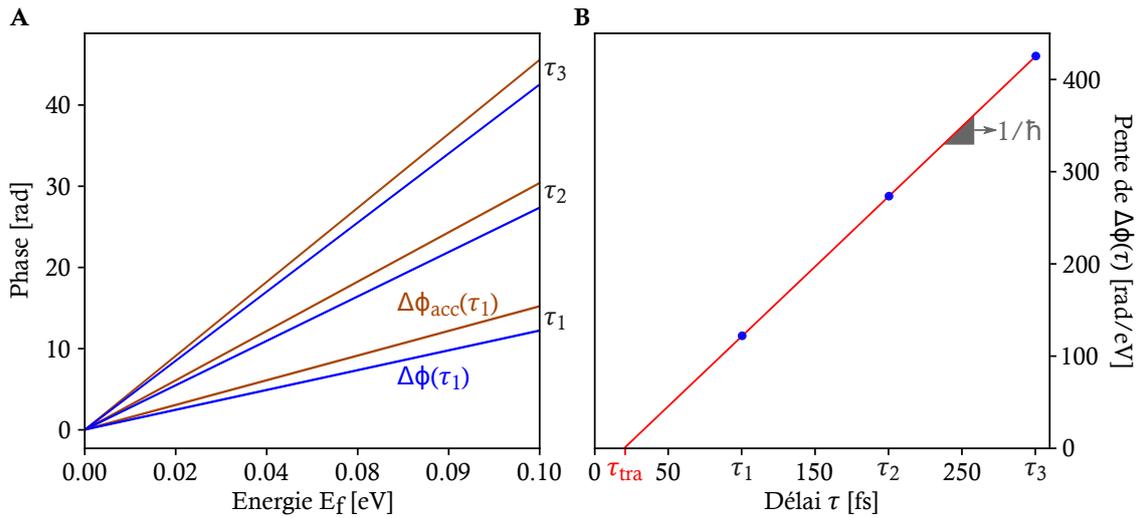


FIGURE 5.7 – **Détermination du délai de transition d'après l'évolution temporelle de la phase des oscillations.** Trois sections de 50 fs de l'interférogramme à  $\tau_1 = 100$  fs,  $\tau_2 = 200$  fs et  $\tau_3 = 300$  fs sont considérées. **A** :  $\Delta\Phi$  (en bleu) et  $\Delta\Phi_{acc}$  (en orange). **B** : Pente de  $\Delta\Phi$  ajustée linéaire (en rouge), pour déterminer par extrapolation  $\tau_{tra}$ .

L'évolution temporelle de la pente de  $\Delta\Phi$  est représentée à la figure 5.7–B. La pente de la phase étant nulle lorsque le délai entre les impulsions est égal au délai de transition,  $\tau_{tra}$  peut être déterminé par extrapolation. Ainsi, cette technique interférométrique permet d'accéder au délai de transition en comparant le délai des impulsions et celui des POE qui interfèrent (Fig. 5.4-B).

## 5.4 Etude des paramètres de l'interaction

### 5.4.1 Effet de la résolution du spectromètre

Nous avons étudié l'effet de la résolution du spectromètre. Pour ce faire, nous avons défini une résolution absolue  $R$  à l'énergie  $E_f = E_{1s3p} + E_{IR}$  telle que :  $R = \Delta E_{FWHM} / (E_{1s3p} + E_{IR})$ , avec  $\Delta E_{FWHM}$  la largeur à mi-hauteur d'une gaussienne. L'effet de la résolution est simulé en convoluant le spectrogramme  $S_T(E_f, \tau)$  (Eq. 5.9) par la gaussienne.

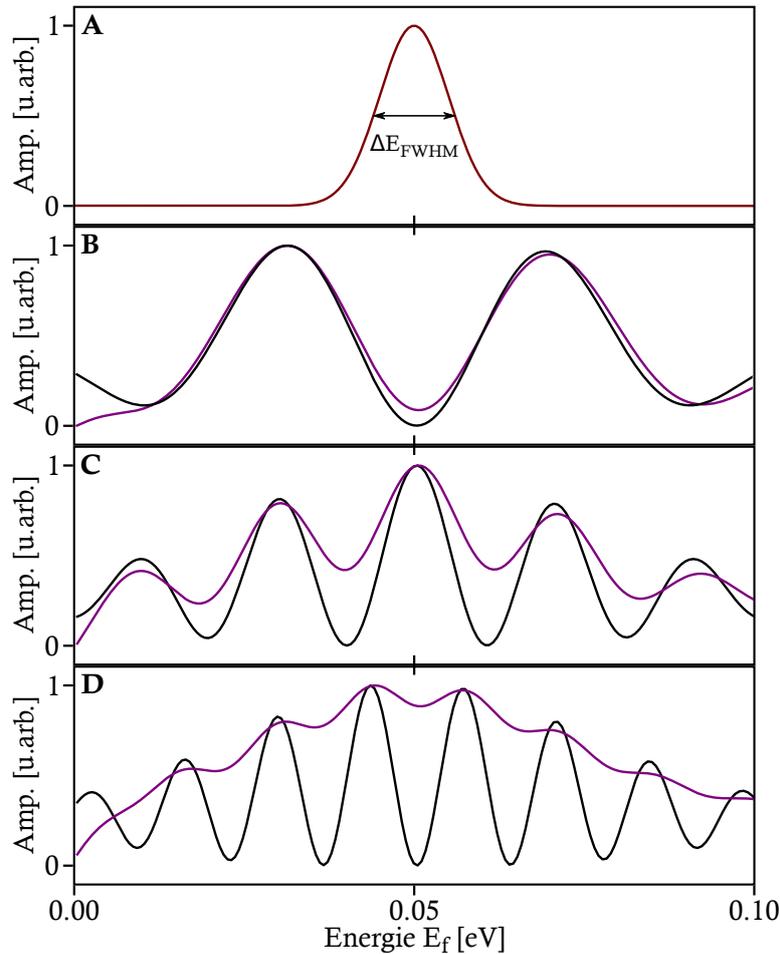


FIGURE 5.8 – **Convolution par une gaussienne du spectre de photoélectrons.** (A) Gaussienne de largeur à mi-hauteur de  $\Delta E_{FWHM} = (E_{1s3p} + E_{IR})R = 12 \text{ meV}$  avec  $R = 0.24$ . Spectres à trois délais (noir), convolués (violet) : (B)  $\tau = 100 \text{ fs}$ , (C)  $\tau = 200 \text{ fs}$ , (D)  $\tau = 300 \text{ fs}$ .

Les figures 5.8 et 5.9 présentent les résultats d'une simulation qui prend en compte une résolution de 24%. La gaussienne utilisée a une largeur à mi-hauteur de 12 meV (Fig. 5.8–A). La figure 5.8 illustre le résultat de la convolution des spectres calculés à

trois délais (5.8–B-C-D) par cette gaussienne. Nous constatons que le contraste des oscillations diminue avec le délai. Comme montré à la figure 5.9, cela a pour conséquence de diminuer l'amplitude d'oscillation à  $f_{osc}$  extraite par FFT. Le rapport signal-sur-bruit sera donc déterminant pour le délai maximum qui pourra être sondé.

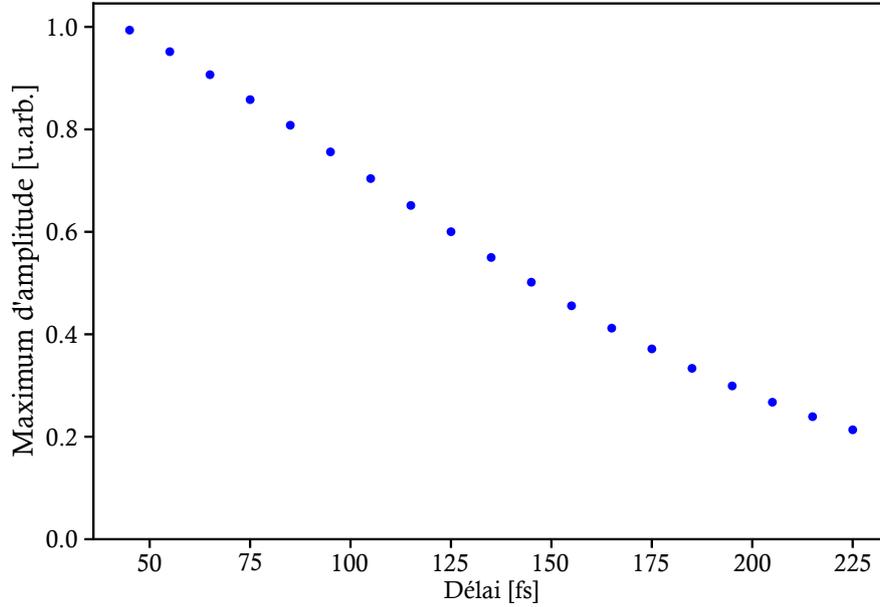


FIGURE 5.9 – *Evolution de l'amplitude d'oscillation à  $f_{osc}$  extraite d'un spectrogramme simulé avec une résolution de 24%. FFT appliquée sur des sections de 40 fs, séparées de 10 fs.*

#### 5.4.2 Effet de la structure temporelle de l'impulsion IR d'habillage

Nous avons simulé l'effet d'une impulsion secondaire IR d'habillage. Pour un délai  $T$  qui la sépare de l'impulsion de référence, elle est décrite par :

$$S_{refBis}(E_f, \tau) = a_{Bis} A_{IR}(E_f) e^{-i\Phi_{refBis}(E_f, \tau, T)} \quad (5.12)$$

avec  $a_{Bis}$  son amplitude relative par rapport à l'impulsion de référence principale.

Cette impulsion induit une transition à 1-photon décalée de  $T$ . Alors, au délai  $\tau$ , une partie de sa phase a été accumulée sur l'état du continuum. Nous décrivons la phase par :

$$\Phi_{refBis}(E_f, \tau, T) = \frac{1}{\hbar} (E_{1s3p}(\tau - T) + E_f T) \quad (5.13)$$

Pour les délais  $\tau > T$ , le signal d'interférence est simulé par :

$$S_T(E_f, \tau) = |S_{2hv}(E_f, \tau) + S_{ref}(E_f, \tau) + S_{refBis}(E_f, \tau)|^2 \quad (5.14)$$

L'impulsion secondaire peut être interprétée telle une post-impulsion en délai  $\tau$  : à partir du délai  $\tau = T$ , elle induit un second processus d'interférence. Toutefois, cette impulsion est envoyée sur le système à un instant antérieur à celui de l'impulsion

#### 5.4. Etude des paramètres de l'interaction

principale. Alors, temporellement, elle est une pré-impulsion : elle induit la transition à 1-photon IR plus tôt que l'impulsion principale (dans le cas  $\tau > T$ ).

La figure 5.10 présente l'interférogramme simulé avec une impulsion secondaire d'une intensité de 10% de l'impulsion principale et séparée de 178 fs. Cette simulation prend aussi en compte un délai de transition  $\tau_{tra}$  de 20 fs.

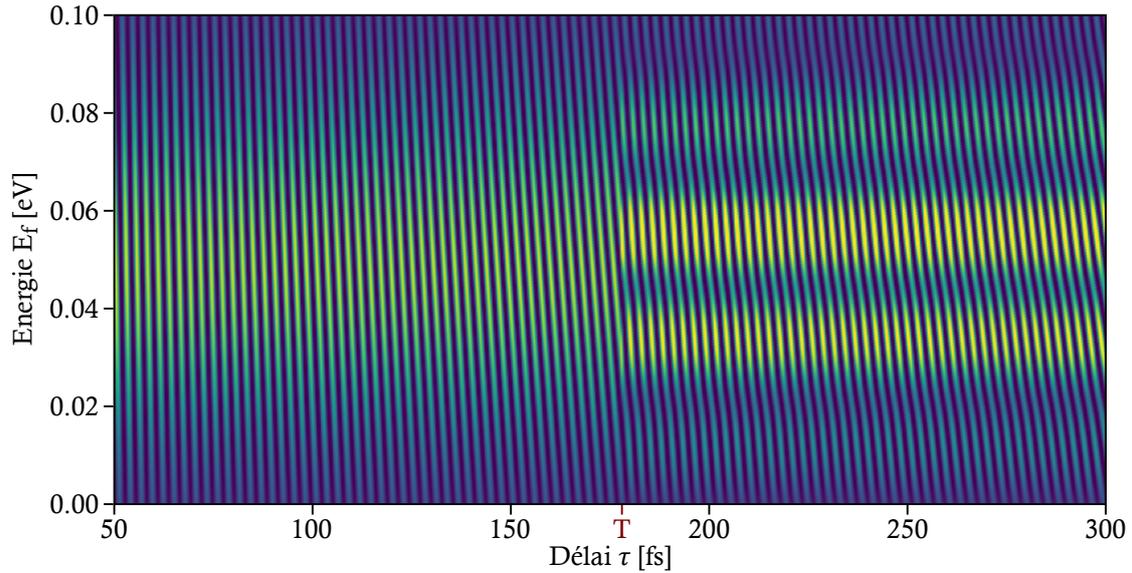


FIGURE 5.10 – **Interférogramme simulé** avec une impulsion secondaire  $IR_{hab}$  à  $T = 178$  fs, d'une intensité de 10% de l'impulsion principale, et un délai de transition de 20 fs.

L'analyse du spectrogramme (Fig. 5.10) est présentée à la figure 5.11. Deux sections de même largeur en délai sont comparées : une à  $\tau < T$  (135 – 175) fs et une à  $\tau > T$  (180 – 220) fs.

Pour la première section, nous retrouvons les mêmes comportements de la FFT et de la phase  $\Phi_R$  que ceux extraits de l'interférogramme simulé seulement avec le délai de transition (Fig. 5.6) : la linéarité de la fréquence centrale des oscillations  $f_{osc}$  et une phase linéaire  $\Phi_R$  dont le coefficient directeur permet de déterminer un délai de transition de 20 fs. La seule différence porte sur la largeur de la distribution des fréquence à une énergie  $E_f$  donnée. Elle est simplement due à la différence des largeurs temporelles de l'interférogramme sur lesquelles la FFT est appliquée. Ici, la FFT a été appliquée sur 40 fs alors que la figure 5.6 présente le résultat de la FFT appliquée sur 330 fs.

Lorsque  $\tau$  est supérieur au délai qui sépare l'impulsion secondaire de la principale, un second système de franges apparaît sur l'interférogramme (Fig. 5.10). Nous pouvons voir que la fréquence d'oscillation au niveau de  $\omega_0$  a des trous (Fig.5.11–B1). L'amplitude d'oscillation extraite à  $f_{osc}$  n'a plus un comportement gaussien mais com-

porte des bandes (Fig.5.11–B2). Enfin, nous ne retrouvons pas un comportement linéaire de la phase  $\Phi_R$  mais nous observons des oscillations. Ainsi, la présence d'une impulsion secondaire peut perturber la détermination de la phase du POE.

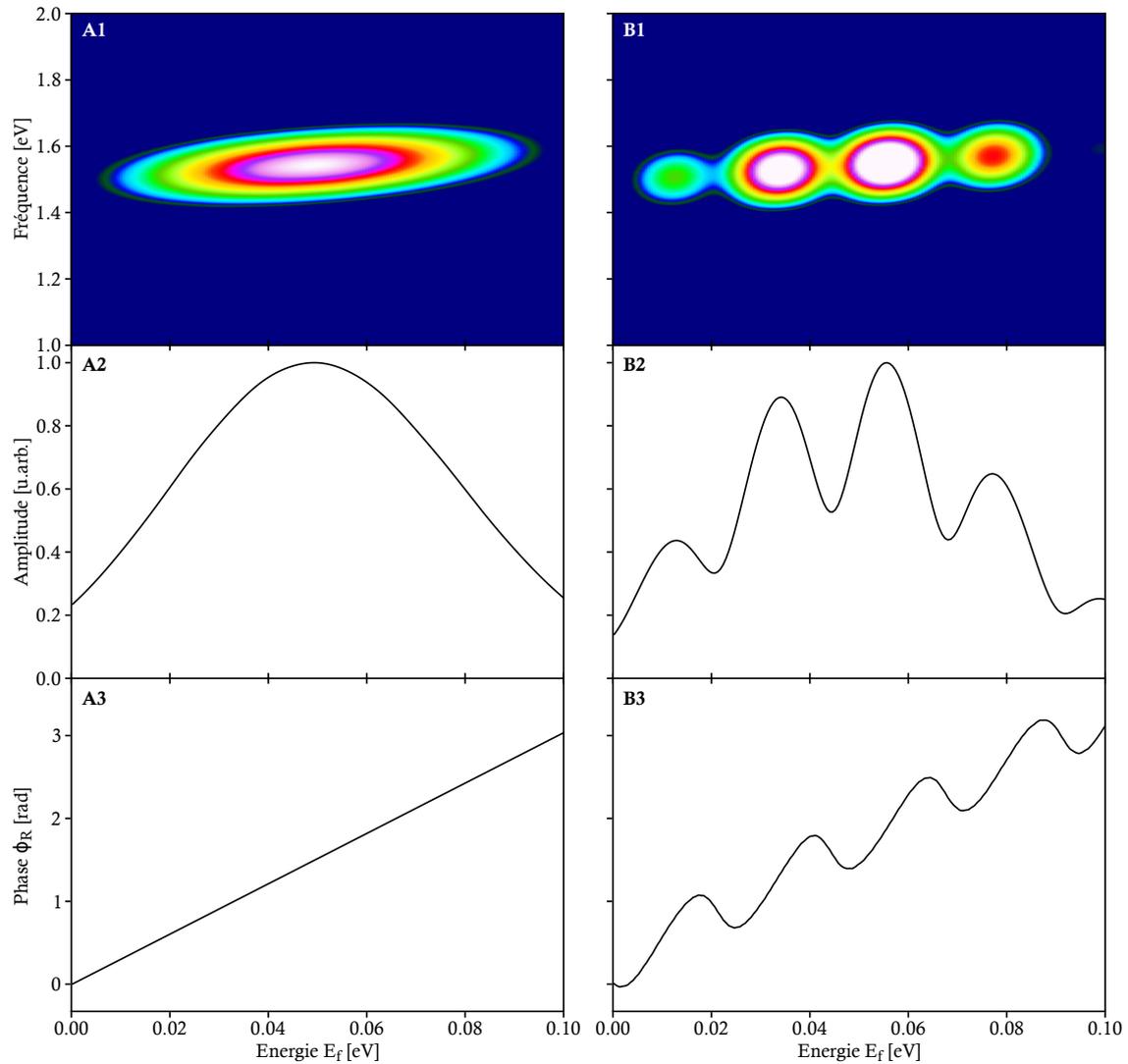


FIGURE 5.11 – *Analyse de l'interférogramme simulée avec une impulsion secondaire*  $IR_{gen}$  *séparée de*  $T = 178$  *fs et d'une intensité de 10% de l'impulsion principale. Analyse des sections* (135 – 175) *fs et* (180 – 220) *fs* : **A1** *et* **B1** *FFT, A2 et B2* *amplitude des oscillations à*  $f_{osc}$ , **A3** *et* **B3** *phase*  $\Phi_R$ , *respectivement.*

### 5.4.3 Influence de la transition (H17-1)

Les impulsions synchronisées XUV et  $IR_{gen}$  initient la transition d'étude (H15+1) mais aussi la transition (H17-1) (référence du schéma RABBIT). Alors, le paquet d'onde créé par l'absorption de l'impulsion  $IR_{hab}$  interfère aussi avec celui associé à la transition (H17-1). Nous avons étudié l'impact de ce processus sur le signal d'interférence étudié.

Le POE associé à la transition (H17-1) est décrit tel que :

$$S_{17-1}(E_f, \tau) = a_{17} e^{-i\Phi_{17-1}(E_f, \tau)} \quad (5.15)$$

avec  $\Phi_{17-1}(E_f, \tau) = E_f \tau / \hbar$ .

Le signal d'interférence est alors simulé par :

$$S_T(E_f, \tau) = \left| S_{2h\nu}(E_f, \tau) + S_{ref}(E_f, \tau) + S_{17-1}(E_f, \tau) \right|^2 \quad (5.16)$$

Comme nous le verrons dans le chapitre 6, sur le spectrogramme expérimental, l'intensité de H17 est de deux ordres de grandeur inférieure à l'intensité de la SB16 (Fig. 6.3–A-D). En prenant en compte cette intensité relative de H17, nous n'avons pas observé d'influence de la contribution (H17-1) sur les résultats simulés. Pour une plus forte intensité, le spectrogramme présente une modulation d'intensité supplémentaire due au fait que le POE (17-1) ne présente pas la phase  $\phi_R$  supplémentaire qu'a acquise le POE (15+1) lors de la transition résonante.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la technique de spectroscopie attoseconde développée au cours de cette thèse. Nous avons décrit le schéma interférométrique sur lequel elle repose : le POE créé suite à la transition à 2-photons résonante est caractérisé *via* son interférence avec un POE résultant de deux transitions à 1-photon séquentielles.

Ensuite, en s'appuyant sur un modèle simplifié, nous avons montré que la différence de phases des POE ( $\Delta\Phi$ ) encodée dans l'interférogramme avait deux contributions : la différence de phase accumulée durant le délai  $\tau$  par l'état lié et celui du continuum ( $\Delta\Phi_{acc}$ ), et la phase de la transition à 2-photons résonante ( $\Phi_R$ ). Nous avons alors vu que cette phase  $\Phi_R$  pouvait être déterminée simplement en soustrayant à la phase des oscillations  $\Delta\Phi$  la phase accumulée par les POE  $\Delta\Phi_{acc}$ , cette dernière pouvant être calculée. Nous avons montré que le délai de transition pouvait être extrait de deux manières : en se basant sur sa définition (dérivée spectrale de la phase) et en étudiant l'évolution en fonction de  $\tau$  de la phase  $\Delta\Phi$ .

Enfin, nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur l'interférogramme : la résolution est responsable d'une baisse d'amplitude des oscillations et une seconde

impulsion  $IR_{\text{hab}}$ , en induisant un second processus d'interférence, peut affecter l'évolution spectrale de la phase  $\Phi_R$  extraite. Nous avons aussi vu que la transition (H17-1) ne devait pas impacter pas les résultats.

---

# Application de la nouvelle technique d'interférométrie attoseconde à l'étude de l'ionisation à 2-photons résonante de l'hélium

## Introduction

La nouvelle technique d'interférométrie attoseconde que nous avons introduite dans le chapitre précédent a été appliquée à l'ionisation de l'hélium à 2-photons à travers les états  $1snp$  ( $n = 3, 4, 5, 6$ ).

Dans ce chapitre, nous détaillons les conditions expérimentales, la procédure de calibrations des données, et enfin nous présentons les résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation.

## 6.1 Conditions expérimentales

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été réalisés avec le dispositif expérimental (Fig. 2.1) présenté au chapitre 2. Dans l'interféromètre, le filtre Al a été enlevé de façon à conserver la partie rémanente de l' $IR_{\text{gen}}$  après le processus de GHOE. Alors, les impulsions XUV et  $IR_{\text{gen}}$  (synchronisées intrinsèquement) et l'impulsion  $IR_{\text{hab}}$  interagissent avec le gaz placé dans la zone d'interaction du VMIS. De plus, les intensités IR des deux bras de l'interféromètre pouvant être variées séparément, elles ont été fixées de façon à optimiser le contraste des franges d'interférences.

CHAPITRE 6. Application de la nouvelle technique d'interférométrie attoseconde à l'étude de l'ionisation à 2-photons résonante de l'hélium

Deux campagnes expérimentales ont été faites. La première s'est concentrée sur l'étude de la transition à 2-photons à travers l'état  $1s3p$ . Les paramètres expérimentaux ont été choisis de manière à obtenir un spectre XUV avec des bandes fines et intenses. Ces conditions permettent d'avoir une énergie de l'harmonique 15 suffisante pour atteindre la résonance  $1s3p$ . La seconde campagne expérimentale a permis de sonder des résonances plus proches du seuil d'ionisation. Les conditions de génération ont été modifiées de façon à obtenir des énergies de photons XUV suffisamment élevées pour atteindre les résonances  $1snp$  ( $n=4,5,6$ ) (cf. Chap.2, 2.2). Les paramètres expérimentaux sont présentés dans le tableau 6.1.

TABLEAU 6.1 – *Paramètres expérimentaux*

	Paramètres	Campagne 1	Campagne 2
<b>Scan</b>	Pas [fs]	0.33	0.30
	Durée [fs]	400	240
<b>GHOE</b>	Condition	Standard	Blue-shift
	Gaz	Xe	Ar
	Pression <sup>1</sup> [mBar]	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
<b>VMIS</b>	$V_{\text{rep}}$ [kV]	1.000	1.501
	$V_{\text{ext}}$ [kV]	0.795	1.200
	$V_{\text{MCP}}$ [kV]	0.800 (constant) + 0.300 (porte de 200 ns)	
	Pression He [mBar]	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
<b>IR</b>	$E_{\text{gen}}$ [mJ]	1.0	0.075
	$E_{\text{hab}}$ [mJ]	/	0.200

Lors des deux campagnes expérimentales, les acquisitions ont été faites avec des pas de l'ordre d'un dixième du cycle laser de façon à avoir assez de points pour décrire l'oscillation à  $\omega_0$  (critère de Shannon : en principe nous n'avons besoin que de 3 points), ainsi que l'oscillation à  $2\omega_0$  (RABBIT) qui apparaît lors du recouvrement des impulsions (cf discussion en section 6.2.2). La durée totale des acquisitions, inférieure à 30 min, est telle que la stabilisation active de la ligne SE1 ne soit pas nécessaire.

Les tensions appliquées aux électrodes du VMIS ont un rapport  $V_{\text{ext}}/V_{\text{rep}}$  de 0.8 ce qui permet d'utiliser le spectromètre dans son mode imageur de vitesse (cf. 2.3.2). La

1. Les pressions sont celles de l'enceinte de génération et non de la cellule de génération. Ces données ne sont à considérer seulement pour reproduire l'expérience avec le dispositif expérimental de la ligne SE1 d'ATTOLab.

## 6.2. Calibration des données expérimentales

---

tension appliquée à la MCP ( $V_{MCP}$ ) est composé d'une partie constante et d'une porte de 200 ns afin de pulser son gain. Cela permet une réduction du bruit parasite dû aux électrons secondaires arrivant après les électrons directs.

Les pressions d'hélium dans la chambre d'interaction du VMIS ont été choisies de sorte que le signal détecté soit maximisé.

Les intensités des champs IR ont été fixées en maximisant l'intensité du spectre harmonique ainsi que le contraste des franges d'interférences. Nous ne prenons qu'une fuite de l'IR<sub>gen</sub>. Dans la suite du manuscrit, bien que nous utilisons la même appellation d'IR de génération IR<sub>gen</sub>, gardons à l'esprit que ce n'est qu'une fuite du faisceau qui a été utilisée pour générer l'XUV. Au niveau de la zone d'interaction du VMIS, l'intensité de l'IR est bien plus faible qu'au niveau de la cellule de génération.

Pour la campagne expérimentale 1, l'énergie de l'IR<sub>gen</sub> a été mesurée avant l'enceinte de génération et nous avons omis de mesurer celle de l'IR<sub>hab</sub>. Pour la campagne 2, les énergies ont été mesurées juste avant le VMIS. A ce niveau du dispositif expérimental, l'IR<sub>gen</sub> est bien plus faible qu'en amont de l'enceinte de génération en particulier grâce à la plaque de silice qui réfléchit très peu l'IR, la transmission étant favorisée. Une précaution expérimentale fut de positionner la plaque de silice de manière à ce que le faisceau IR soit incident là où son revêtement est le mieux conservé, afin que la réflexion IR soit minimisée. Cela a permis d'obtenir une intensité de l'IR<sub>gen</sub> faible et comparable à celle de l'IR<sub>hab</sub> ( $\sim 10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$ ), condition nécessaire à l'obtention de franges d'interférences contrastées.

## 6.2 Calibration des données expérimentales

### 6.2.1 Calibration spectrale

La calibration spectrale a été réalisée en utilisant un spectre harmonique détecté dans le VMIS. Une harmonique impaire d'ordre  $n$ , crée une population de photoélectrons qui est repérée au rayon  $R_n$  de l'image inversée. De la mesure des rayons associés à plusieurs harmoniques, nous pouvons ainsi déterminer la relation entre le rayon de l'image inversée et l'énergie des photoélectrons détectés. Cette méthode a été appliquées aux mesures des deux campagnes expérimentales.

Nous avons imagé le spectre harmonique en ionisant un gaz de néon. Les paramètres de détection de ce signal sont les suivants :

- $V_{rep} = 0.849 \text{ kV}$
- $V_{ext} = 0.389 \text{ kV}$
- $V_{MCP} = 0.800 \text{ kV (constant)} + 0.300 \text{ kV (porte de 200 ns)}$
- Pression Ne :  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mBar}$

La contribution  $h_0$  du Polynôme de Legendre de degré 0 extrait suite à l'application de la transformée d'Abel sur l'image VMIS est représentée sur la figure 6.1-A. Chaque bande  $i$  de photoélectrons centrée au rayon  $R_i$  correspond à l'énergie cinétique  $E_i$  :

$$E_i = n_i \hbar \omega_0 - I_p^{Ne} \quad (6.1)$$

avec  $\omega_0$  la pulsation du laser fondamental,  $I_p^{Ne}$  le potentiel d'ionisation du Ne et  $n_i$  l'ordre harmonique associé à la bande  $i$ . Après avoir fait une hypothèse sur l'ordre harmonique de la bande de plus petit rayon, la courbe  $E_i = f(R_i)$  est ajustée par une fonction analytique de la forme :

$$E(R) = aR^3 + bR^2 \quad (6.2)$$

La composante en  $R^2$  de la fonction analytique décrit la calibration théorique du spectromètre qui image les vecteurs vitesse des électrons. L'énergie de chaque bande devrait être proportionnelle au carré du rayon autour duquel elle est centrée. De plus, les simulations faites lors de la conception de la lentille électrostatique du VMIS ont mis en évidence une composante en  $R^4$  (Platzer, 2020). Il a finalement été constaté qu'une composante en  $R^3$  permet d'obtenir le meilleur ajustement. La fonction analytique est représentée sur la figure 6.1-B. Les paramètres de cette fonction extraits sont les suivants :

- $a = (2.22 \pm 0.70) \times 10^{-9} \text{Nm}^{-2}$
- $b = (4.25 \pm 0.05) \times 10^{-5} \text{Nm}^{-1}$

### 6.2.2 Calibration temporelle : détermination de $T_0$

Nous avons vu dans le chapitre 5 que les transitions d'étude et de référence sont initiées à un délai  $\tau$  l'une de l'autre. Cela implique que la phase extraite des oscillations du signal d'interférence ( $\Delta\Phi$ ) a une composante proportionnelle à  $\tau$  ( $\Delta\Phi_{acc}$ ) qu'il est nécessaire de connaître pour accéder à la phase caractérisant la transition résonante ( $\Phi_R$ ) (cf. Eq. 5.10). Alors, la calibration temporelle absolue du signal mesuré au VMIS est cruciale avec cette technique interférométrique. La précision sur le délai de transition mesuré  $\tau_{tra}$  est limitée par la précision sur  $\tau$ .

Le délai  $\tau$  séparant l'impulsion  $\text{IR}_{\text{hab}}$  des impulsions  $\text{IR}_{\text{gen}}/\text{XUV}$  est varié au cours de l'expérience en agissant sur la longueur du bras d'habillage de l'interféromètre avec une platine de translation (Fig.2.1). Le déplacement de la platine entre chaque mesure étant connu, nous déterminons sa position absolue lorsque les trois impulsions sont superposées temporellement ( $T_0$ ). Dans cette situation, deux processus interférométriques se réalisent : l'interférence optique des impulsions IR et l'interférence des POE créés par les transitions à 2-photons (H15+1) et (H17-1) selon le schéma RABBIT. Les amplitudes des oscillations des signaux d'interférences sont maximales

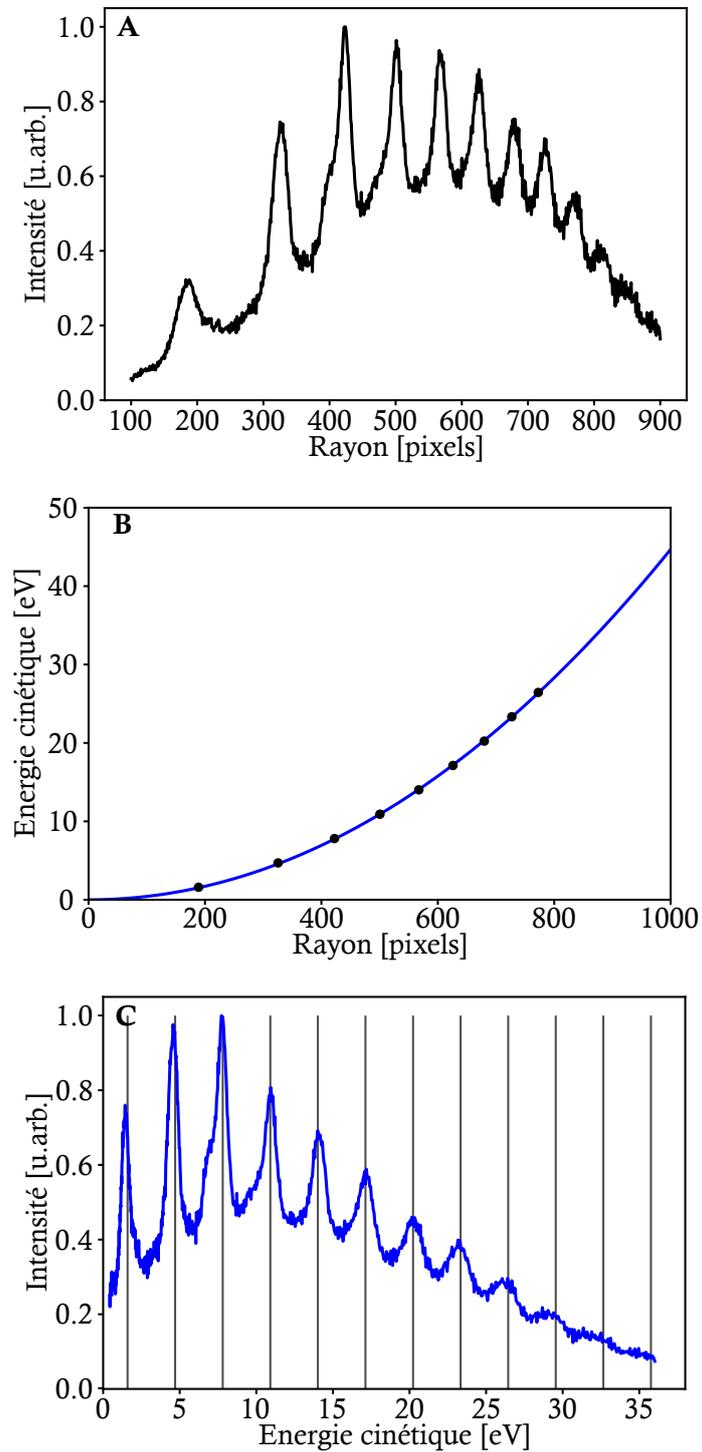


FIGURE 6.1 – **Détermination des paramètres de calibration.** *A* :  $h_0$  associé à l'image VMIS de calibration. *B* : Énergies théoriques des bandes du spectre A (points noirs) interpolées avec la fonction (6.2) (courbe bleue). *C* : Spectre A calibré avec la fonction (6.2).

lorsque les maxima des intensités des impulsions coïncident. Nous déterminons alors  $T_0$  en analysant les modulations à  $\omega_0$  (interférence optique) et à  $2\omega_0$  (RABBIT) de l'interférogramme, au niveau des bandes H17 et SB16.

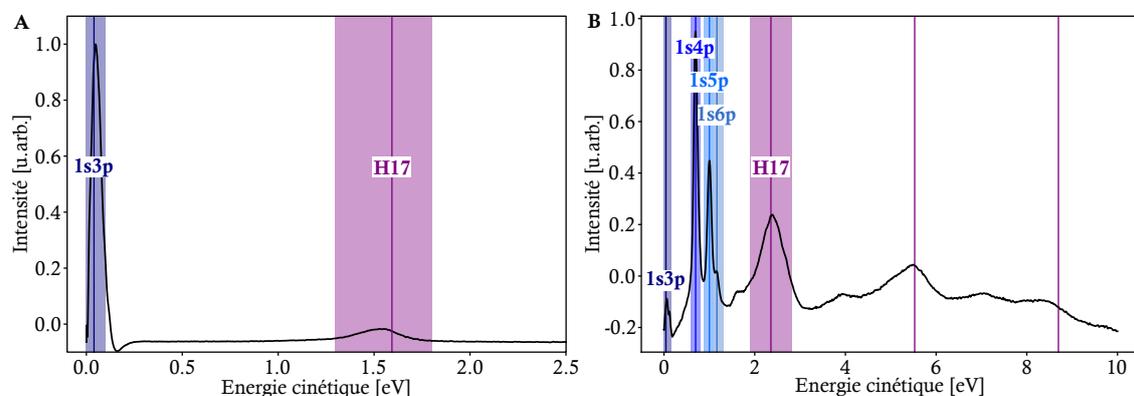


FIGURE 6.2 – *Intégration en délai du spectrogramme correspondant à  $h_2$ . Zones spectrales d'application de la CWT pour la campagne 1 (A) et la campagne 2 (B). Energies centrales des harmoniques (droites verticales violettes) et énergies des résonances (droites verticales bleues) déterminées d'après les valeurs données par NIST (Kramida, 2010) (cf. Tab. 6.3), avec une énergie effective de photon IR de 1.540 eV pour la campagne 1 et de 1.585 eV pour la campagne 2.*

TABLEAU 6.2 – *Zones spectrales d'application de la CWT*

	H17	1s3p	1s4p	1s5p	1s6p
<b>Camp1</b>	1.30eV-1.80eV	0eV-0.10eV	/	/	/
<b>Camp2</b>	1.90eV-2.80eV	0eV-0.15eV	0.60eV-0.80eV	0.90eV-1.10eV	1.10eV-1.30eV

L'analyse fréquentielle est effectuée sur la composante  $h_2$  (coefficient d'expansion du polynôme de Legendre d'ordre 2). Les zones spectrales considérées, indiquées dans le tableau 6.2, ont été définies à partir de l'intégration en délai du spectrogramme correspondant à  $h_2$ , présentée à la figure 6.2. La transformée de Fourier à fenêtre glissante étant insuffisante pour résoudre des variations temporelles rapides, la transformée en ondelettes continue — Continuous Wavelet Transform (CWT) — est alors utilisée. La CWT décompose un signal sur une famille d'ondelettes associées à une ondelette mère. L'ondelette mère choisie pour faire l'analyse présentée dans ce chapitre est de type Morlet. Chaque fréquence et instant du signal sont sondés par des ondelettes dérivées de l'ondelette mère par dilatation et translation. La dilatation permet d'ajuster la fréquence de l'ondelette et la translation, sa localisation temporelle. Finalement, le produit scalaire du signal avec chaque ondelette de la famille permet d'obtenir une analyse fréquentielle résolue en temps. Le paramètre important à fixer

## 6.2. Calibration des données expérimentales

---

pour effectuer la CWT est le coefficient  $W$  qui lie la largeur temporelle de l'ondelette avec sa fréquence. Concrètement, il permet de choisir la précision en temps et en fréquence de la transformation. En baissant la valeur de  $W$ , nous accordons davantage de précision à la dimension temporelle, au détriment de la dimension fréquentielle. Etant ici intéressés à l'information temporelle, nous avons utilisé des valeurs de  $W$  les plus faibles possibles qui permettaient de d'identifier les fréquences  $\omega_0$  et  $2\omega_0$ . Le principe de la CWT est décrit de façon plus approfondie en annexe A.

TABLEAU 6.3 – *Données spectroscopiques de l'hélium (Kramida, 2010). Les états sont identifiés par la configuration électronique correspondante de l'hélium. Le premier seuil d'ionisation est pris comme origine de l'échelle,  $E = 0$  eV.*

Etat	Energie [eV]
1s <sup>2</sup>	-24.587
1s3p	-1.500
1s4p	-0.845
1s5p	-0.542
1s6p	-0.376

L'analyse par CWT menant à la détermination de  $T_0$  est présentée à la figure 6.3 pour la première campagne expérimentales et à la figure 6.4 pour la seconde. Une fois la CWT appliquée, des coupes centrées autour des fréquences  $\omega_0$  et  $2\omega_0$  sont tracées puis une interpolation gaussienne  $y$  est appliquée. L'instant  $T_0$  correspond alors au centre des gaussiennes et son incertitude est donnée par l'erreur sur l'interpolation gaussienne. Comme indiqué sur la figure 6.3, pour la première campagne, au niveau de H17 les oscillations à  $\omega_0$  et à  $2\omega_0$  sont centrées sur 135 fs, avec une incertitude de 0.3 fs. Au niveau de la SB16, l'analyse à  $\omega_0$  donne aussi une oscillation centrée sur 135 fs. Cependant, l'oscillation à  $2\omega_0$  est avancée de 5 fs. Ce dernier résultat peut-être expliqué par la faible intensité du signal à  $2\omega_0$ , induisant une plus forte incertitude. L'excellent accord des trois autres déterminations de  $T_0$  nous conduit à choisir, pour la campagne 1 :  $T_0^{Camp1} = (135.0 \pm 0.3)$  fs.

Pour la campagne 2, la détermination de  $T_0$  a été faite seulement à partir de l'analyse de H17. Comme montré sur la figure 6.4, pour les résonances, les coupes au niveau des deux fréquences ne permettent pas de faire des interpolations gaussiennes. Plus la résonance est loin du seuil d'ionisation, plus l'analyse fréquentielle est bruitée et plus le maximum des oscillations à  $2\omega_0$  est translaté. Cela peut être dû à l'intensité importante du champ IR pouvant perturber l'ionisation à travers les résonances. L'analyse de H17, qui provient de l'ionisation directe, est plus fiable. Enfin, nous pou-

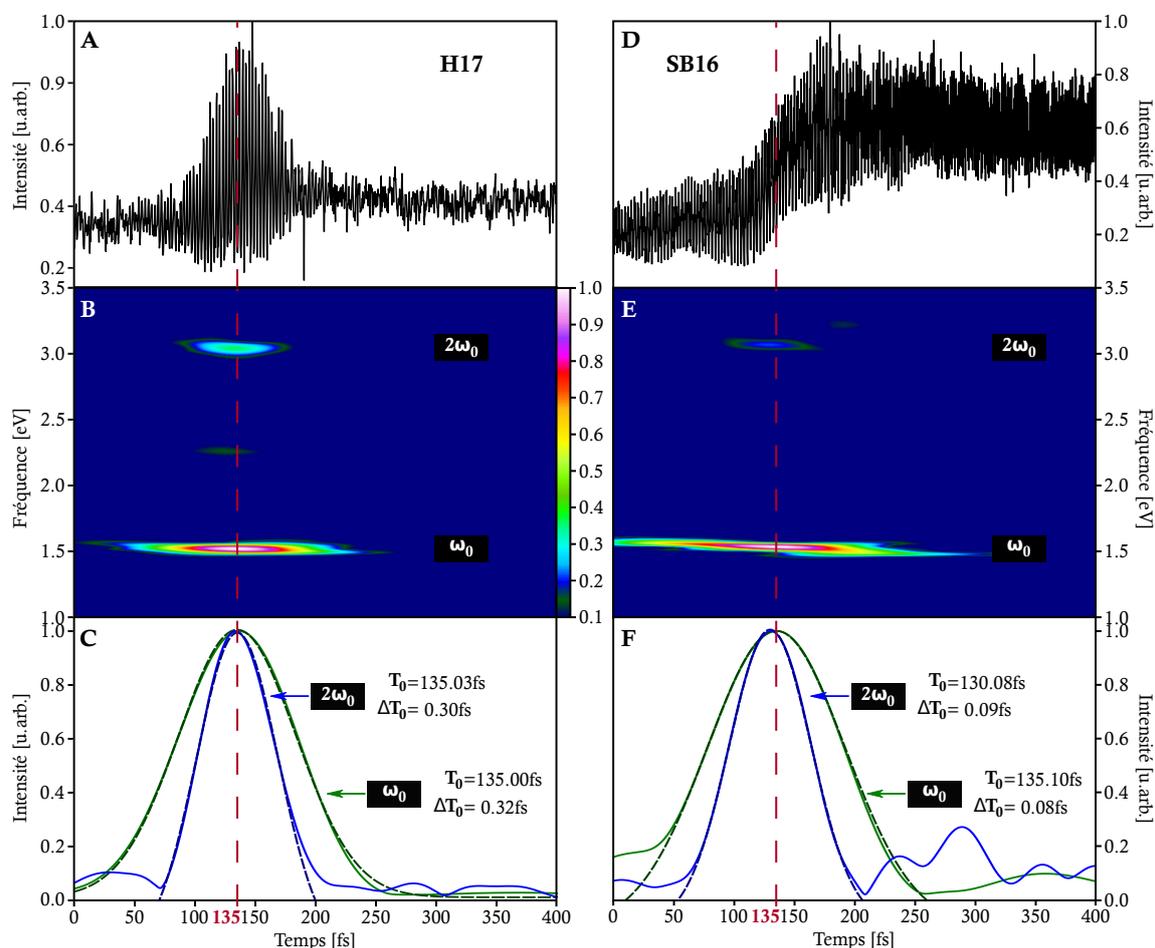


FIGURE 6.3 – **Détermination de  $T_0$  pour la campagne 1.** Spectrogramme  $h_2$  intégré spectralement selon les zones indiquées dans le tableau 6.2, au niveau de H17 (A) et de SB16 (D); normalisé au maximum d'intensité (le signal de SB16 est de deux ordres de grandeur plus intense que celui de H17). CWT, de paramètre  $W=100$ , appliquée sur  $h_2$  intégré au niveau de H17 (B) et de SB16 (E). Intensité de la CWT normalisée à son maximum, de façon indépendante pour (B) et (E). Coupes au niveau des oscillations à  $2\omega_0$  (courbes bleues) et à  $\omega_0$  (courbes vertes), interpolées avec une gaussienne (courbes en pointillés), au niveau de H17 (C) et de SB16 (F). Position de  $T_0$  déterminée (droite verticale en pointillés rouges). Début de l'acquisition (position initiale de la platine de translation) choisie comme origine de l'axe temporel (0 fs).

vons remarquer que le centre de la gaussienne de la coupe à  $\omega_0$  pour H17 correspond bien aux maxima des coupes à  $\omega_0$  des résonances. Finalement, pour la campagne 2, les deux déterminations convergent vers :  $T_0^{Camp2} = (13.0 \pm 0.1)$  fs

Une fois que la distribution de vitesse réelle des photoélectrons détectés au VMIS a été reconstruite avec l'inversion d'Abel, puis calibrée spectralement et temporellement, nous pouvons en extraire des informations sur la dynamique du POE à 2-photons d'intérêt. Les résultats obtenus pour la première campagne expérimentale sont présentés en section 6.3, et ceux de la seconde campagne en section 6.4.

## 6.3 Résultats de la campagne 1

### 6.3.1 Signal mesuré au VMIS

Pour quelques délai  $\tau$ , la figure 6.5 présente le signal mesuré (image VMIS) au niveau de la SB16 ainsi que la coupe de la reconstruction de distribution de vitesse obtenue par l'inversion d'Abel (image inversée).

A l'instant  $\tau = 0$  fs, deux impulsions XUV et  $IR_{gen}$ , synchronisées intrinsèquement, sont envoyées sur l'atome d'hélium. Nous observons un signal de photoélectrons au niveau de la SB16. L'atome est alors ionisé suite à la transition (H15+1) à travers l'état lié 1s3p, résonant avec le photon H15, et à la transition (H17-1) à travers un état du continuum.

Une seconde impulsion IR ( $IR_{hab}$ ) est envoyée à un délai  $\tau$  variable. Pour des délais inférieurs à 50 fs, cette impulsion interfère avec l'impulsion  $IR_{gen}$ , induisant les oscillations à  $\omega_0$  et  $2\omega_0$  que nous avons analysées dans la section précédente. Pour des délais supérieurs à 60 fs, c'est-à-dire dans le cas où cette impulsion n'est plus superposée temporellement aux deux autres, elle peut induire une transition à 1-photon IR vers le continuum depuis l'état 1s3p qui a été peuplé par H15, et ceci tant que celui-ci ne s'est pas dépeuplé vers le fondamental (durée de vie de l'état 1s3p : 1.76 ns (Johansson et al., 2003)).

Pour  $\tau > 50$  fs, nous observons que la SB16 a une structure qui évolue temporellement. Elle comporte des franges qui sont de plus en plus nombreuses et rapprochées lorsque  $\tau$  augmente : environ une frange gagnée toutes les 50 fs. Un phénomène d'interférence spectrale se produit alors sur le détecteur du VMIS. En effet, les franges rendent compte de l'interférence des deux POE : l'un émis suite à la transition à 2-photons (H15+1) directe initiée à  $\tau = 0$  fs, et l'autre émis suite à la transition indirecte où l'absorption du photon IR est initiée à un délai  $\tau$  de celle du photon XUV.

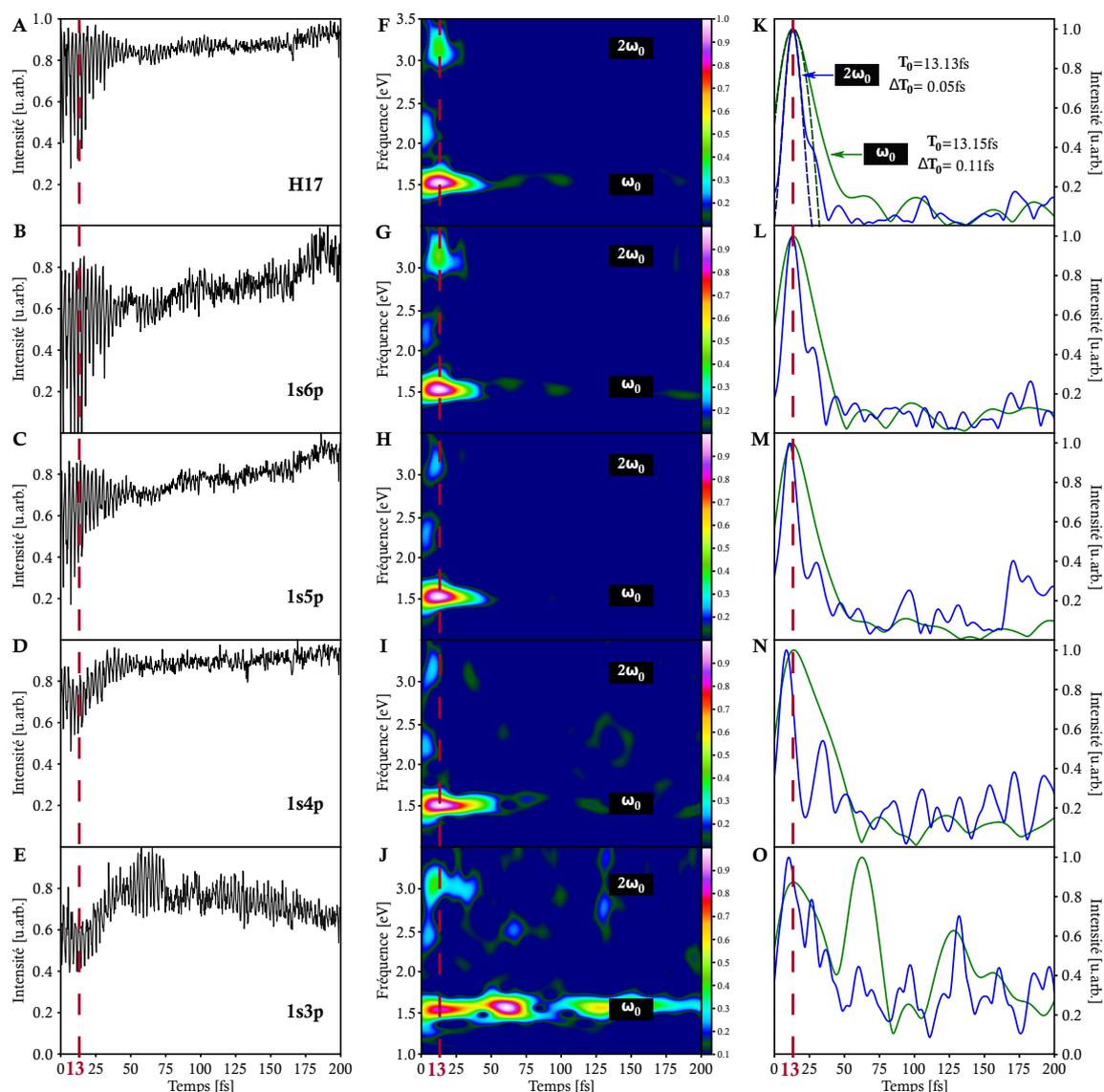


FIGURE 6.4 – *Détermination de  $T_0$  pour la campagne 2.* Spectrogramme  $h_2$  intégré spectralement selon les zones indiquées dans le tableau 6.2, au niveau de H17 (A) et de SB16 (B,C,D,E). CWT, de paramètre  $W=20$ , appliquée sur  $h_2$  intégré au niveau de H17 (F) et de SB16 (G,H,I,J). Intensité de la CWT normalisée son maximum, de façon indépendante pour chaque région spectrale. Coupes au niveau des oscillations à  $2\omega_0$  (courbes bleues) et à  $\omega_0$  (courbes vertes), interpolées avec une gaussienne (courbes en pointillés), au niveau de H17 (K) et de la SB16 (L,M,N,O). Position de  $T_0$  déterminée (droite verticale en pointillés rouges). Début de l'acquisition (position initiale de la platine de translation) choisie comme origine de l'axe temporel (0 fs).

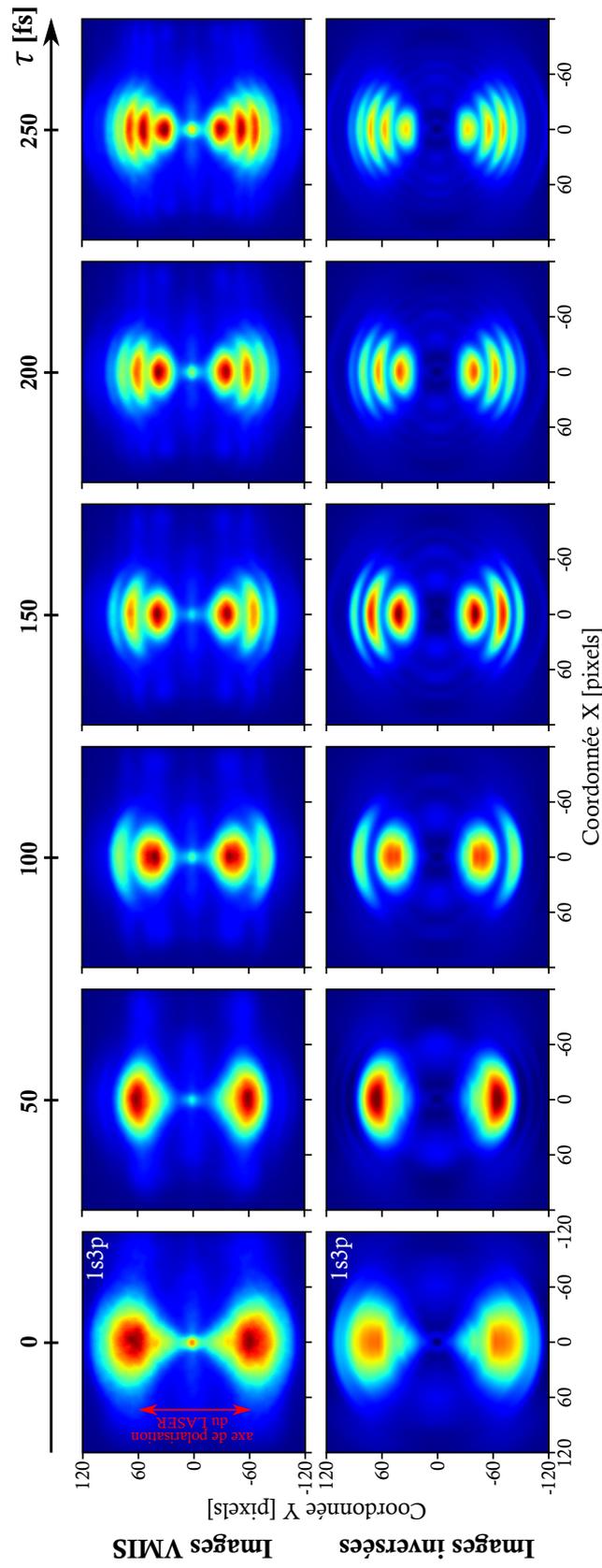


FIGURE 6.5 – Évolution temporelle des images VMIS et des images Abel-inversées associées

### 6.3.2 Analyse du spectrogramme $h_2$

Comme décrit au chapitre 5, le schéma interférométrique mis en place expérimentalement implique l'interférence de deux canaux d'ionisation menant à un état de parité définie. L'information sur ce processus d'interférence est alors contenue dans les contributions des polynômes de Legendre d'ordre pairs. Nous présentons l'analyse du spectrogramme associé à  $h_2$ , représenté à la figure 6.6. Nous pouvons y observer des franges d'interférence. Elles ont la particularité de s'incliner de plus en plus à mesure que le délai augmente.

#### 6.3.2.1 Analyse fréquentielle

La figure 6.7 présente l'analyse fréquentielle du spectrogramme au niveau de SB16, sur une section de 70 fs à 195 fs. Nous justifierons par la suite le choix de cette zone temporelle.

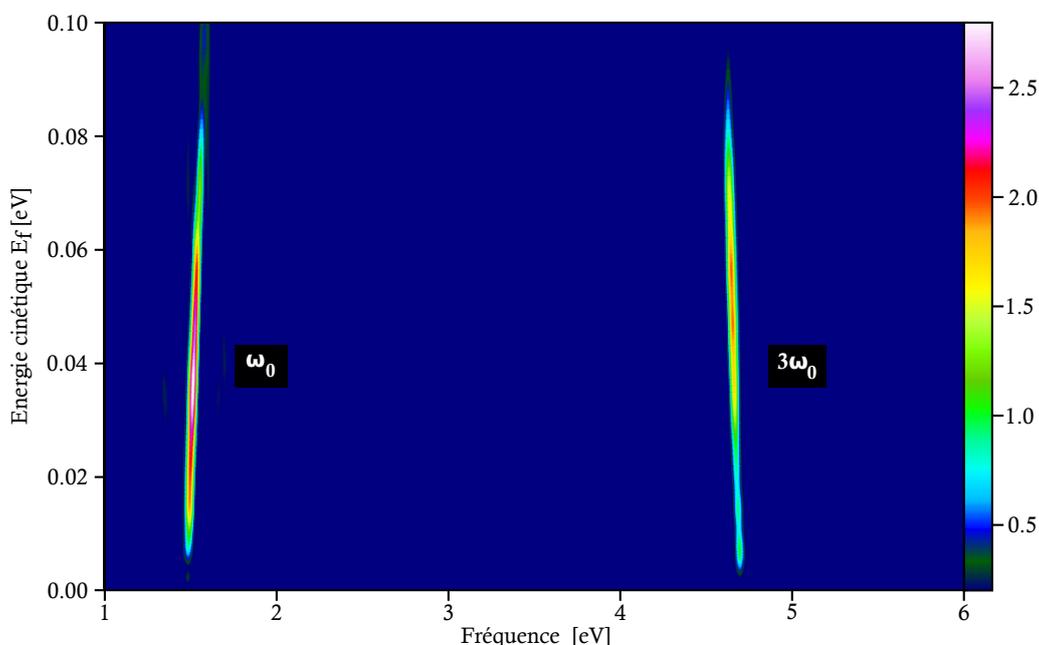


FIGURE 6.7 – *Analyse fréquentielle de  $h_2$  au niveau de SB16. FFT appliquée sur (70 – 195) fs*

Nous constatons deux régions de fréquences, une proche de celle de  $\omega_0$  (fréquence centrale de l'IR), l'autre proche de  $3\omega_0$ .

Au niveau de  $\omega_0$ , la fréquence centrale des oscillations  $f_{osc}$  ainsi que l'amplitude associée sont tracées à la figure 6.8. L'amplitude des oscillations est centrée au niveau  $E_{1s3p} + \hbar\omega_0$ . Sa largeur à mi-hauteur est d'environ 70 meV. Elle correspond à la largeur spectrale de l'impulsion IR, l'état  $1s3p$  étant infiniment fin en comparaison. En effet, sa durée de vie est de l'ordre de la nanoseconde alors que l'impulsion IR est de l'ordre de la femtoseconde.

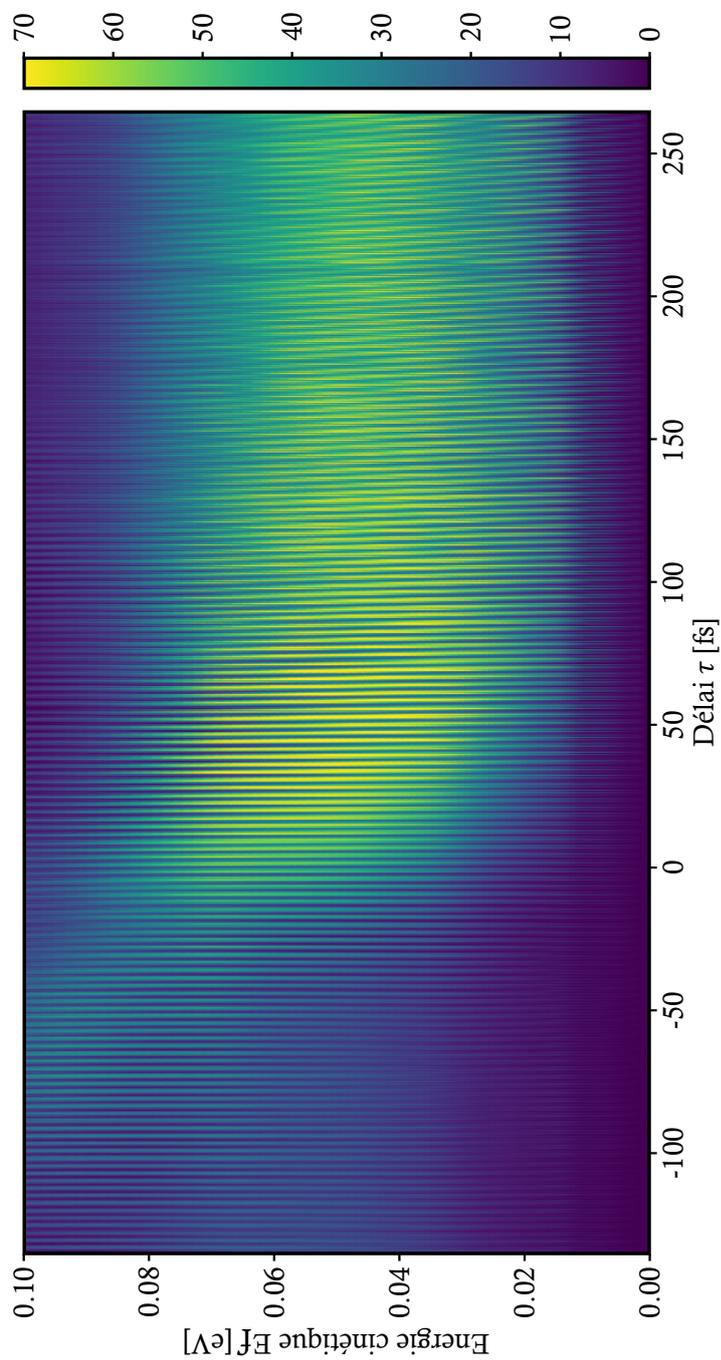


FIGURE 6.6 – Spectrogramme  $h_2$  au niveau de SB16

La fréquence centrale d'oscillation est linéaire sur la zone de 0.01 eV à 0.06 eV, et de pente proche de 1. Alors, sur cette zone spectrale, la fréquence angulaire d'oscillation correspond à la différence d'énergie des états sur lesquels évoluent les paquets d'onde avant leur interférence en  $E_f$  :

$$f_{osc}(E_f) = \frac{E_f - E_{1s3p}}{\hbar} \quad (6.3)$$

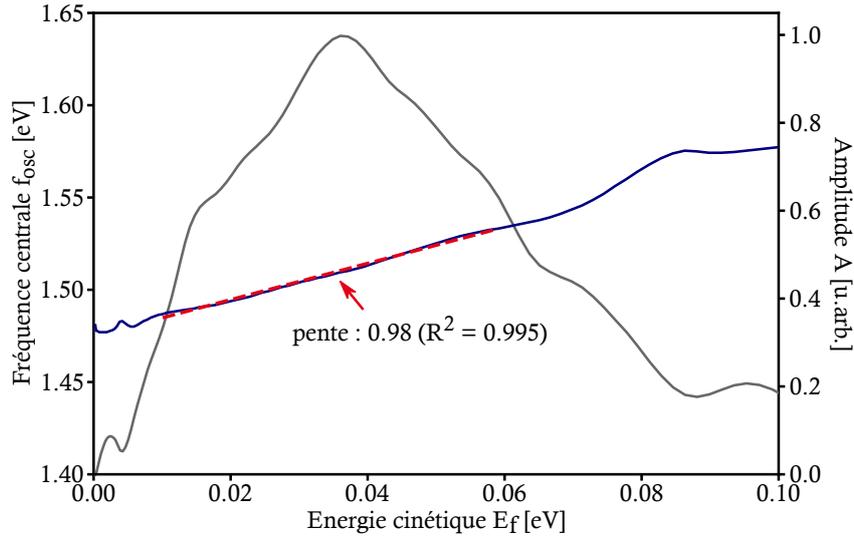


FIGURE 6.8 – **Linéarité de la fréquence centrale d'oscillation  $f_{osc}$  au niveau de  $\omega_0$ .** Fréquence extraite à partir de la FFT de  $h_2$  appliquée sur (70 – 195) fs (courbe bleue), interpolée linéairement sur (0.01 – 0.06) eV (droite rouge). A, Amplitude de l'oscillation à  $f_{osc}$  (courbe grise).

L'oscillation à  $3\omega_0$  n'est pas prédite par le schéma interférométrique présenté dans le chapitre précédent. Elle apparaît sur la même largeur spectrale que l'oscillation à  $\omega_0$  et a aussi un comportement spectral linéaire mais avec une pente opposée, égale à -1. Cette composante, qui reste encore à étudier, peut être un artefact numérique du processus du traitement des données. Si elle est bien réelle, elle nous informe sur la présence d'un processus à trois photons IR.

### 6.3.2.2 Dynamique de photoémission

#### Phase de la transition à 2-photon résonante avec l'état 1s3p

Dans la zone spectrale où l'égalité 6.3 est vérifiée, nous considérons que le schéma interférométrique introduit au chapitre 5 se réalise. Dans ce cas, la phase des oscillations à  $f_{osc}$  contient la dynamique du POE résonant :

$$\Delta\Phi(E_f, \tau) = \underbrace{f_{osc}(E_f)\tau}_{\Delta\Phi_{acc}(E_f, \tau)} - \Phi_R(E_f) \quad (6.4)$$

### 6.3. Résultats de la campagne 1

La linéarité spectrale de  $f_{osc}$ , de pente de 1, est un critère de fiabilité de l'analyse de la phase à cette fréquence. La zone temporelle d'analyse de l'interférogramme est alors choisie en regardant l'évolution de la fréquence des oscillations. La zone (70 – 195) fs est celle où  $f_{osc}$  vérifie au mieux ce critère.

Afin de minimiser la propagation des erreurs, nous extrayons la phase  $\Phi_R$  de  $\Delta\Phi$  en utilisant la phase théorique  $\Delta\Phi_{acc}$ . La phase des oscillations  $\Delta\Phi$  à la fréquence  $f_{osc}$  est tracée à la figure 6.9-A avec la phase théorique  $\Delta\Phi_{acc}$  déterminée au délai  $\tau = 70$  fs. La phase introduite par l'état intermédiaire ( $\Phi_R$ ) est tracée à la figure 6.9-B.

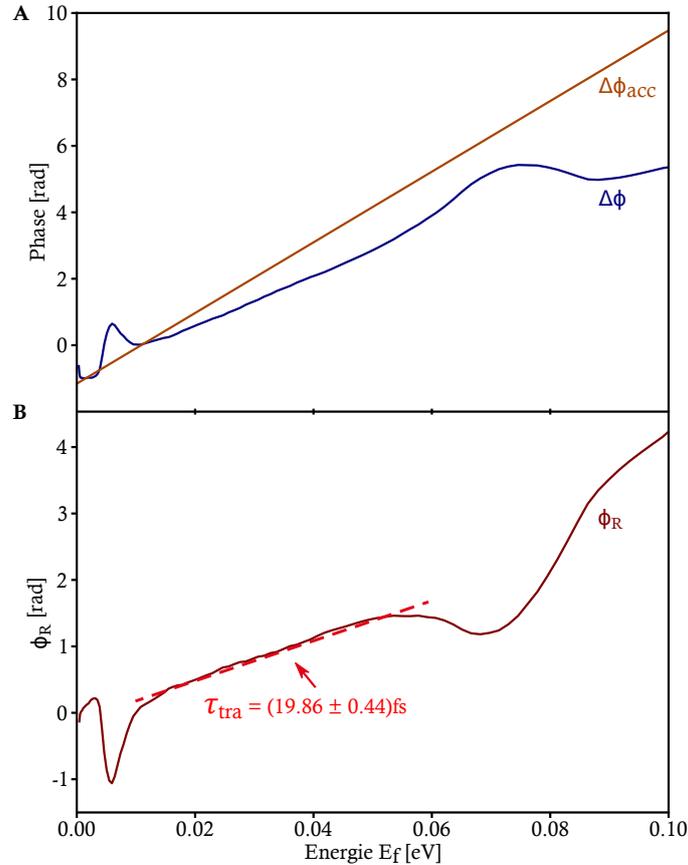


FIGURE 6.9 – **Phase du POE résonant  $\Phi_R$** . Analyse sur la zone (70 – 195) fs du spectrogramme  $h_2$ . **A** :  $\Delta\Phi$  phase de l'oscillation à  $f_{osc}$  (en bleu),  $\Delta\Phi_{acc}$  phase accumulée à 70 fs (en orange). **B** :  $\Phi_R$  phase du POE résonant (en rouge) déterminée en soustrayant  $\Delta\Phi$  à  $\Delta\Phi_{acc}$ .  $\tau_{tra}$  délai de transition déterminé avec la pente de l'interpolation linéaire de  $\Phi_R$  sur (0.01 – 0.06) eV (en pointillés).

Le délai de transition correspond à la pente de la phase. Nous le déterminons par un ajustement linéaire de la phase sur (0.06 – 0.10) eV. Nous obtenons :

$$\tau_{tra} = (19.86 \pm 0.44) \text{fs} \quad (6.5)$$

L'incertitude est donnée par l'écart-type de l'ajustement linéaire.

### Evolution de la phase des oscillations

La figure 6.10 rassemble l'analyse de sections de 40 fs du spectrogramme  $h_2$ . L'analyse fréquentielle des sections (-20 – 20) fs et (0 – 40) fs présente une oscillation à  $2\omega_0$  qui disparaît à plus grands délais. Dans ces deux sections, les impulsions XUV/IR<sub>gen</sub> et IR<sub>hab</sub> sont superposées temporellement. Alors, le schéma interférométrique RABBIT ce réalise : les transitions (H15+1) et (H17-1) interfèrent, modulant le signal de photoélectrons à  $2\omega_0$ , signal que nous avons analysé en section 6.2.2. Par ailleurs, des traces d'oscillations à  $3\omega_0$  apparaissent dès ces premières sections, et s'intensifient avec l'augmentation du délai.

En ce qui concerne les oscillations autour d' $\omega_0$ , on note que les deux sections (45 – 85) fs et (90 – 130) fs présentent une évolution linéaire de la fréquence d'oscillation comme attendu ainsi qu'une amplitude spectrale régulière.

Pour les sections ultérieures, nous observons une structuration de plus en plus forte de la fréquence d'oscillation et de l'amplitude avec l'augmentation du délai. Nous proposerons une interprétation en terme de structure temporelle du champ IR (section 6.3.2.3).

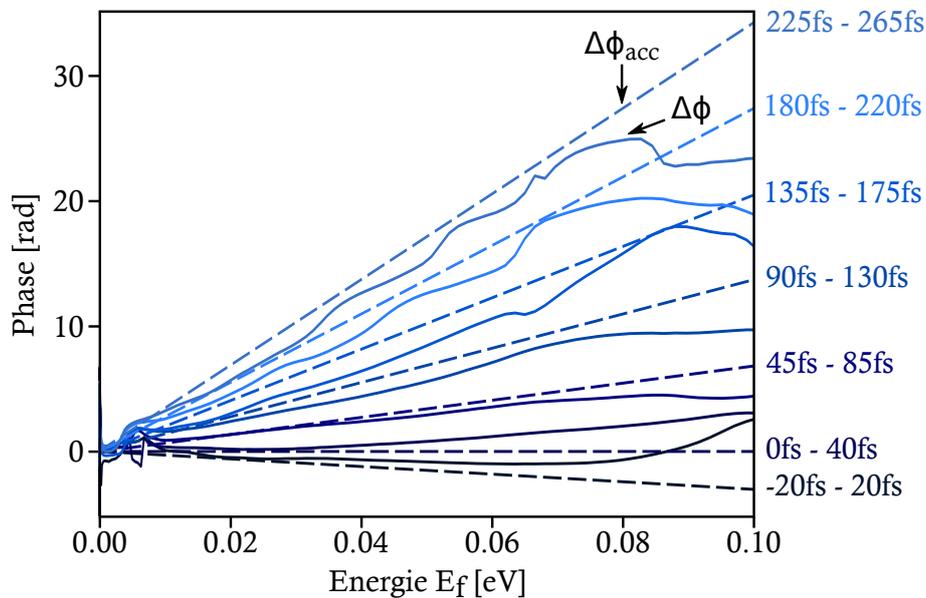


FIGURE 6.11 – Phase mesurée des oscillations à la fréquence centrale (lignes) et phase accumulée théorique  $\Delta\Phi_{acc}$  (en pointillés). Les phases ont été translatées verticalement de sorte qu'à 0 eV elles soient égales à 0 rad.

### 6.3. Résultats de la campagne 1

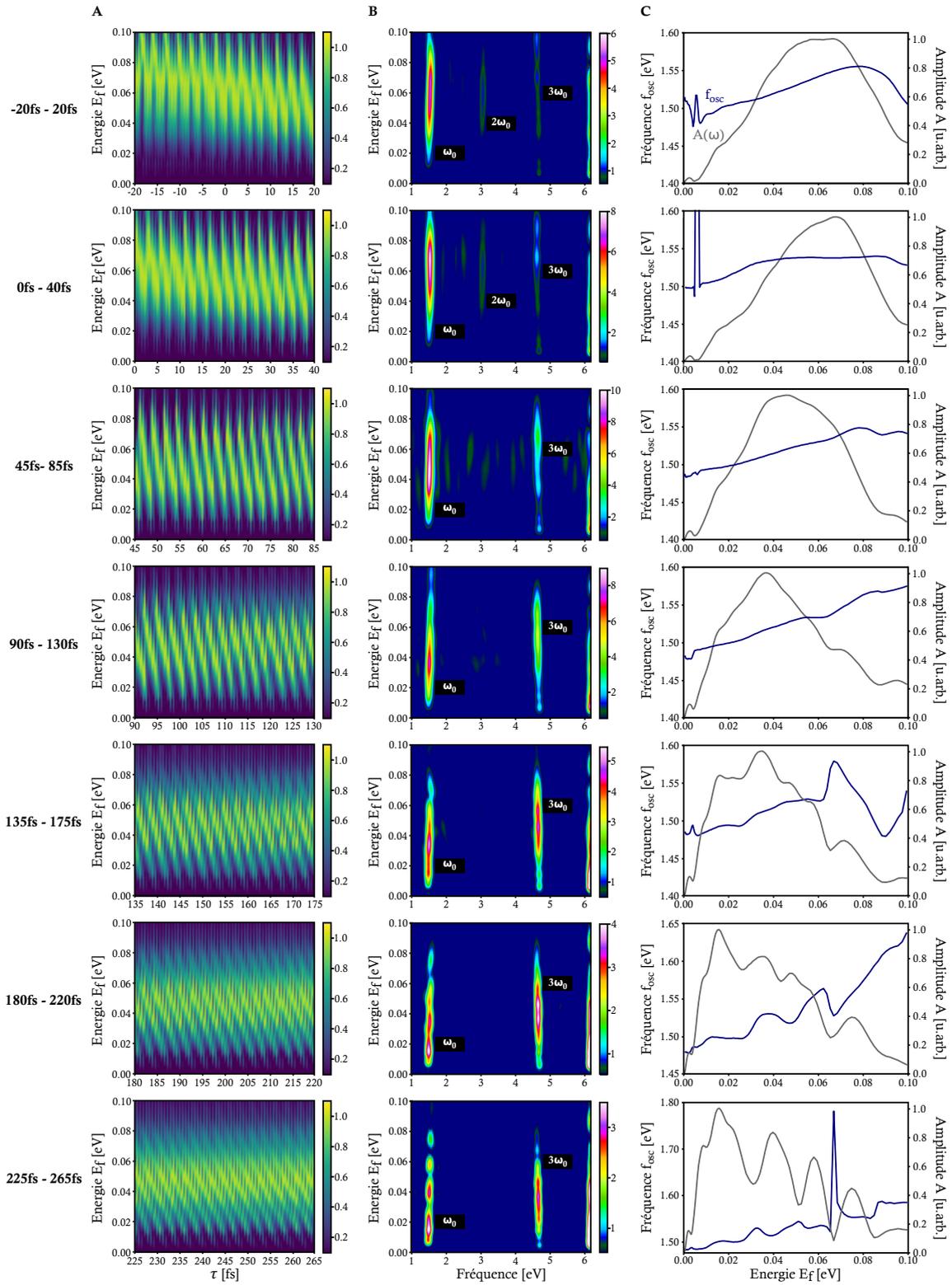


FIGURE 6.10 – *Analyse de sections de 40 fs du spectrogramme  $h_2$ . A : section analysée. B : FFT. C :  $f_{osc}$ , Fréquence centrale d'oscillation et  $A$ , amplitude des oscillations à  $f_{osc}$ .*

La figure 6.11 rassemble les phases  $\Delta\Phi$  extraites de chaque section de 40 fs, avec les phases théoriques associées  $\Delta\Phi_{acc}(\tau)$ . La pente globale des phases augmente avec le délai. Théoriquement, elles sont toutes porteuses de la même quantité  $\Phi_R$ . Seulement leur contribution  $f_{osc}\tau$  diffère. En utilisant les phases théoriques  $\Delta\Phi_{acc}$ , nous déterminons  $\Phi_R$  pour chacune des sections. Elles sont tracées à la figure 6.12. A l'exception de celles extraites à des délais où les impulsions sont superposées, les phases ont une évolution globale proche, au niveau de la résonance 1s3p (zone (0.01 – 0.06) eV). Les modulations qui apparaissent lorsque le délai augmente sont corrélées aux modulations de fréquence d'oscillation et d'amplitude observées à la figure 6.10, que nous attribuerons à la structure temporelle de l'IR. Nous déterminons le délai de transition pour les sections où la phase est proche de la linéarité ((90 – 130) fs et (135 – 175) fs). Nous obtenons  $\tau_{tra}$  d'environ 20 fs. Le délai mesuré précédemment en utilisant une section temporelle plus grande, (70 – 195) fs, est plus précis.

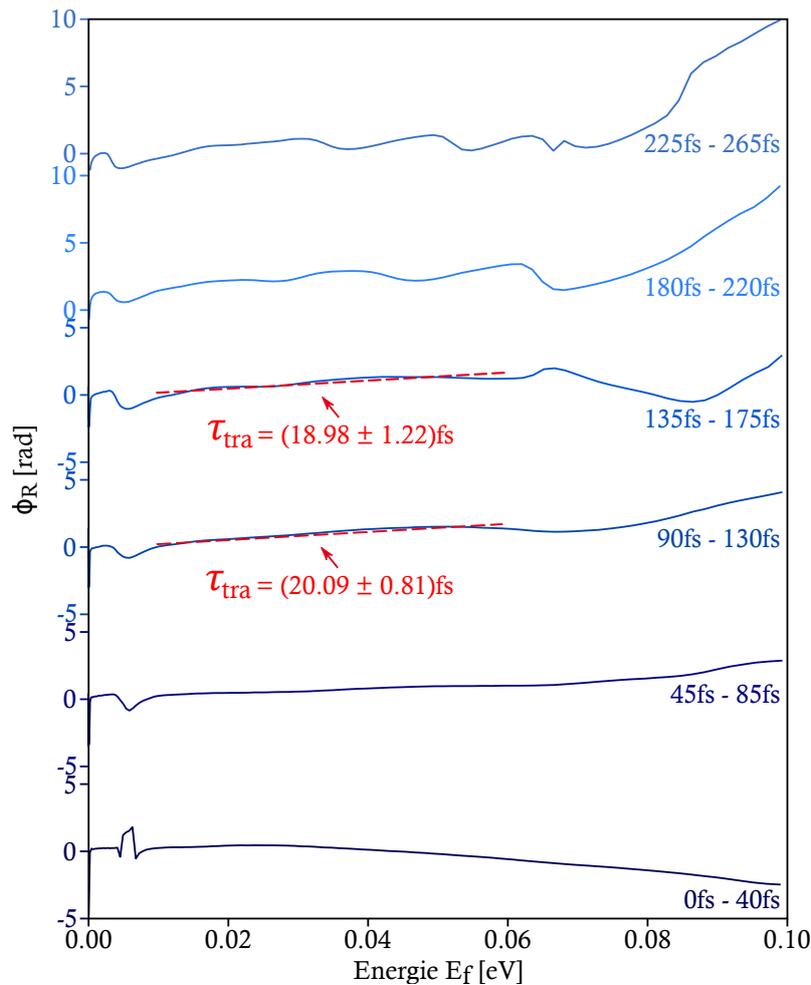


FIGURE 6.12 – **Phase résonante  $\Phi_R$** . Délais de transitions  $\tau_{tra}$  déterminés d'après la pente de la régression linéaire sur (0.10 – 0.06) eV (droites rouges en pointillés)

### 6.3. Résultats de la campagne 1

Analyser des sections courtes du spectrogramme nous permet de déterminer le délai de transition d'une autre façon que *via* la dérivée de  $\Phi_R$ . Ce délai correspond à l'écart temporel entre le délai des impulsions optiques  $\tau$  et le délai entre les POE qui interfèrent (cf. Fig. 5.4-B). En effet, si la transition à 2-photons à travers la résonance est instantanée, les paquets d'onde lié et libre évoluent pendant la même durée  $\tau$  avant que l'absorption du photon IR d'habillage ne leur permette d'interférer dans le continuum. Dans ce cas leur différence de phase est égale à  $\Delta\Phi_{acc}(E_f, \tau) \propto \tau$ . Elle est alors nulle en  $\tau = 0$ . Si la transition à 2-photons prend un délai  $\tau_{tra}$  alors les deux paquets d'onde n'évoluent pas pendant la même durée avec d'interférer : le paquet d'onde lié accumule une phase  $\propto \tau$  et le paquet d'onde libre accumule une phase  $\propto (\tau - \tau_{tra})$ . Dans ce cas, leur différence de phase est inférieure à  $\Delta\Phi_{acc}$  (de la quantité  $\Phi_R$ ). Le coefficient directeur de  $\Delta\Phi$  est  $\propto (\tau - \tau_{tra})$  (cf. Eq. 5.11 et Fig. 5.7 du chapitre 5). Ce dernier est alors nul en  $\tau = \tau_{tra}$ .

La figure 6.13 présente la détermination du délai de transition d'après l'évolution temporelle de la phase des oscillations.

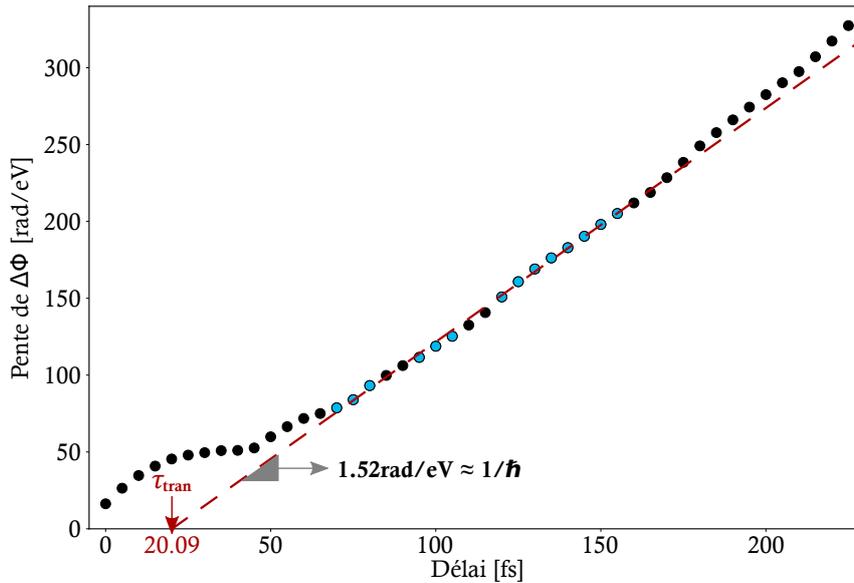


FIGURE 6.13 – **Détermination de  $\tau_{tra}$  d'après l'évolution temporelle de la pente de  $\Delta\Phi$ .** Pente de  $\Delta\Phi$  extraite pour les sections de 40 fs translattées par pas de 5 fs. Sections considérées (points bleus) dans l'ajustement linéaire (pointillés). Délai de transition obtenu par extrapolation :  $\tau_{tra} = (20.09 \pm 1.27) \text{fs}$

Nous avons extrait la phase  $\Delta\Phi$  pour des sections de 40 fs, translattées de 5 fs. L'analyse de chacune des sections est développée en annexe B ( $f_{osc}$ ,  $\Delta\Phi$ ,  $\tau_{tra}$ ). Les sections considérées pour la détermination de  $\tau_{tra}$ , repérées par les points bleus sur la figure 6.13, ont été choisies selon les critères suivants :

- pente de l'ajustement linéaire de  $f_{osc} \in [0.90; 1.10]$

- coefficient de détermination de l'ajustement linéaire de  $f_{osc}$  :  $R^2 \geq 0.90$
- erreur relative sur la pente de l'ajustement linéaire de  $\Delta\Phi \leq 1.00\%$

Par extrapolation linéaire, nous obtenons :

$$\tau_{tra} = (20.09 \pm 1.27) \text{ fs}$$

Nous prenons l'écart-type de l'ajustement linéaire comme incertitude. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu par la dérivée de  $\Phi_R$ .

### 6.3.2.3 Effet des conditions expérimentales

En utilisant le modèle simplifié présenté au présent au chapitre 5 (sections 5.2 et 5.4), nous avons étudié l'influence des conditions expérimentales sur le signal de photoélectron mesuré.

#### Résolution spectrale du VMIS

La figure 6.14 compare l'évolution du maximum d'amplitude d'oscillation à  $f_{osc}$  des résultats expérimentaux et simulés. La diminution de l'amplitude avec le délai observée sur les résultats expérimentaux est reproduite par une simulation avec une résolution de 24%, i.e., 12 meV à 50 meV.

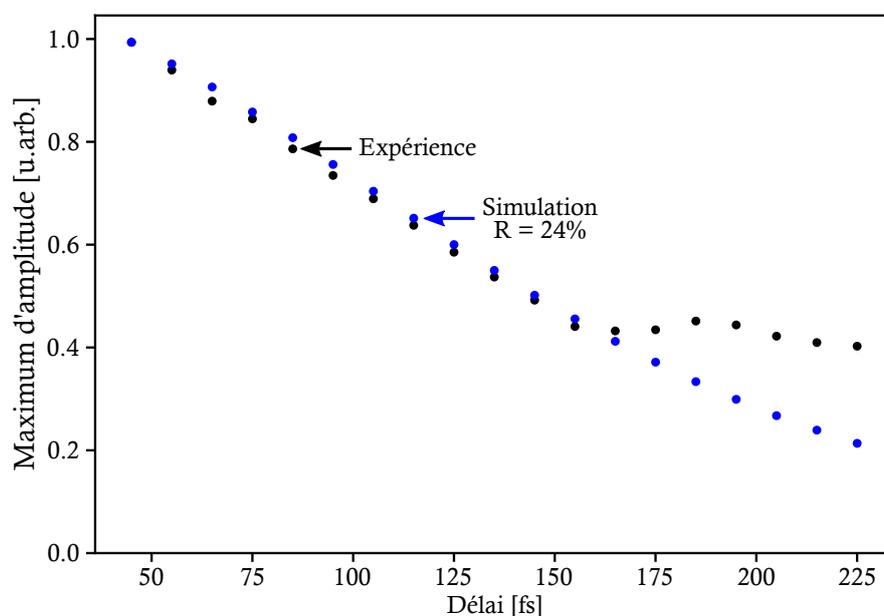


FIGURE 6.14 – *Evolution de l'amplitude d'oscillation à  $f_{osc}$ . Résultats expérimentaux (en noir) et simulés avec une résolution de 24% (en bleu).*

### Effet de la structure temporelle du champ $IR_{hab}$

Sur les résultats expérimentaux (Fig. 6.10-C), nous observons une structuration de plus en plus forte de la fréquence d'oscillation et de l'amplitude avec l'augmentation du délai. Nous proposons une interprétation en terme de structure temporelle du champ  $IR_{hab}$  en simulant l'interférogramme avec une impulsion secondaire d'une intensité de 10% de l'impulsion principale et séparée de 178 fs. La simulation est décrite à la section 5.2 du chapitre 5 et l'interférogramme simulé est représenté à la figure 5.10. Les amplitudes d'oscillations à  $f_{osc}$ , extraites des sections (45 – 85) fs et (225 – 265) fs, du spectrogramme expérimental et de celui simulé sont représentées à la figure 6.15.

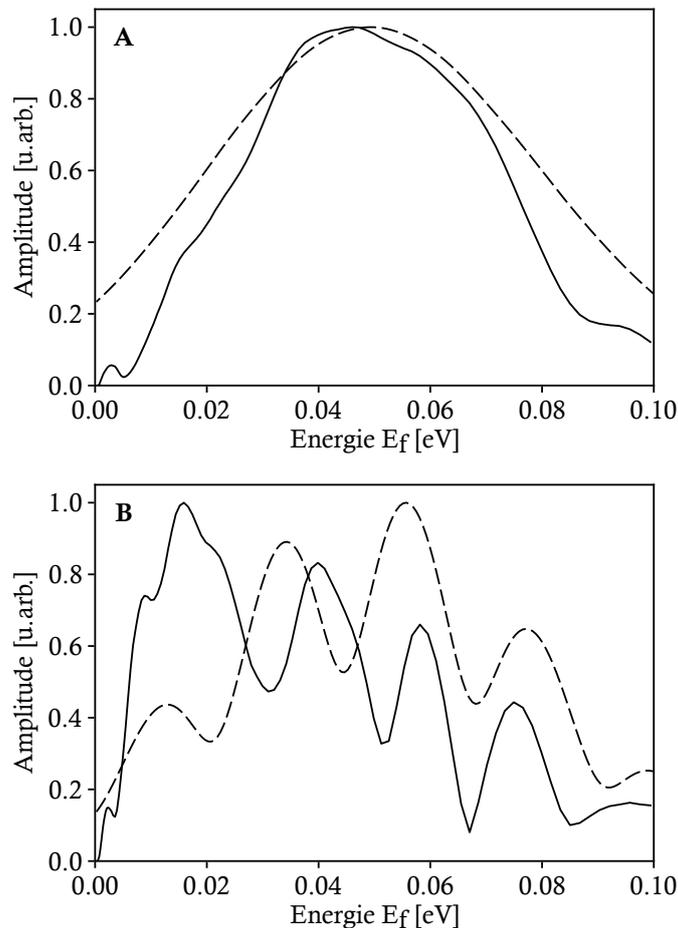


FIGURE 6.15 – Amplitude d'oscillation à  $f_{osc}$  extraite du spectrogramme expérimental  $h_2$  (lignes) et simulé avec une pré-impulsion IR d'une intensité de 10% de l'impulsion principale, séparée de 178 fs (en pointillés). **A** : analyse de la section (45 – 85) fs. **B** : analyse de la section (225 – 265) fs

L'impulsion secondaire, séparée de  $T = 178$  fs de l'impulsion principale, fait apparaître des bandes dans l'amplitude d'oscillation à  $f_{osc}$  à des énergies proches de celles observées sur les résultats expérimentaux, lorsque  $\tau > T$ . De plus, cette structuration de l'amplitude apparaît expérimentalement au niveau de  $T$ , à partir de la section (135 – 175) fs (Fig.6.10). Cette apparition est plus progressive qu'elle ne l'est dans les simulations de la figure 5.10 probablement parce que dans cette dernière, le paquet d'onde supplémentaire induit par la pré-impulsion apparaît soudainement à l'instant  $\tau = T$ . Hormis cette différence, on peut considérer que le modèle reproduit raisonnablement bien l'expérience.

### 6.3.3 Analyse de la dimension angulaire

La figure 6.16 présente l'analyse des coefficients  $h_i$  des polynômes de Legendre de degré  $i = 0, 2, 4$ . Sur la zone spectrale de 0.30 eV à 0.55 eV, les fréquences sont linéaires et de pente proche de 1. La dépendance angulaire de la dynamique de photoionisation résonante est alors évaluée sur cette zone.

La figure 6.17 représente l'amplitude d'oscillation à  $f_{osc}$  et la phase  $\Phi_R$  pour plusieurs angles d'émission. Cette dépendance angulaire a été obtenue par la méthode de reconstruction analytique présentée au chapitre 3.

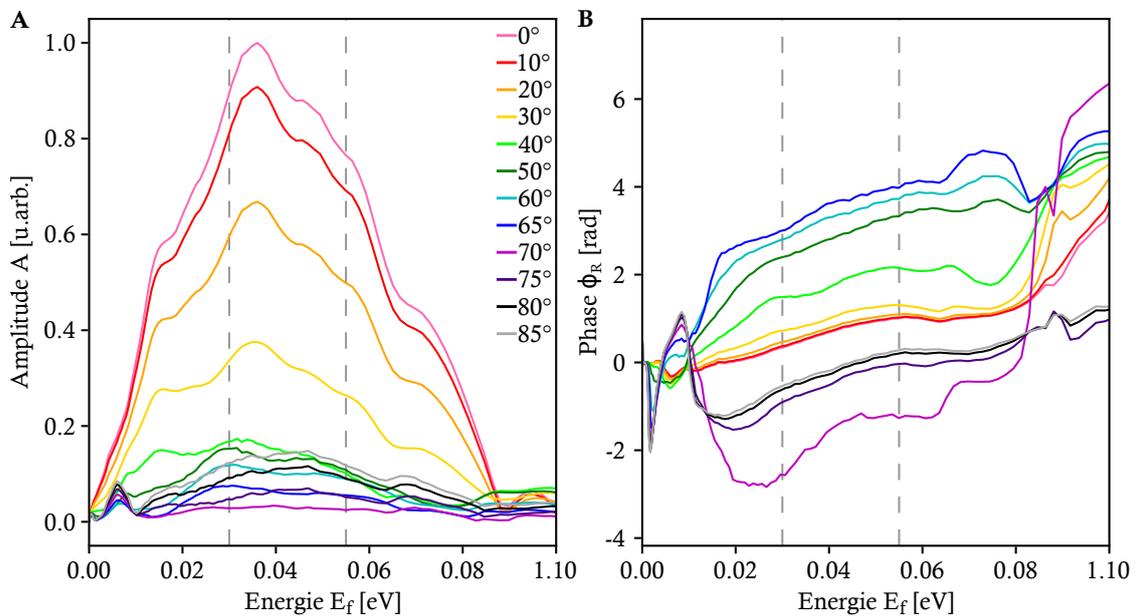


FIGURE 6.17 – *Etude angulaire de la dynamique de photoémission.* **A** : amplitude d'oscillation à  $f_{osc}$ . **B** : Phase associée à la transition résonante  $\Phi_R$ . Zone spectrale utilisée pour déterminer  $\tau_{tra}$  (lignes verticales aux énergies 0.30 eV et 0.55 eV). Analyse sur  $\tau = (70 - 195)$  fs.

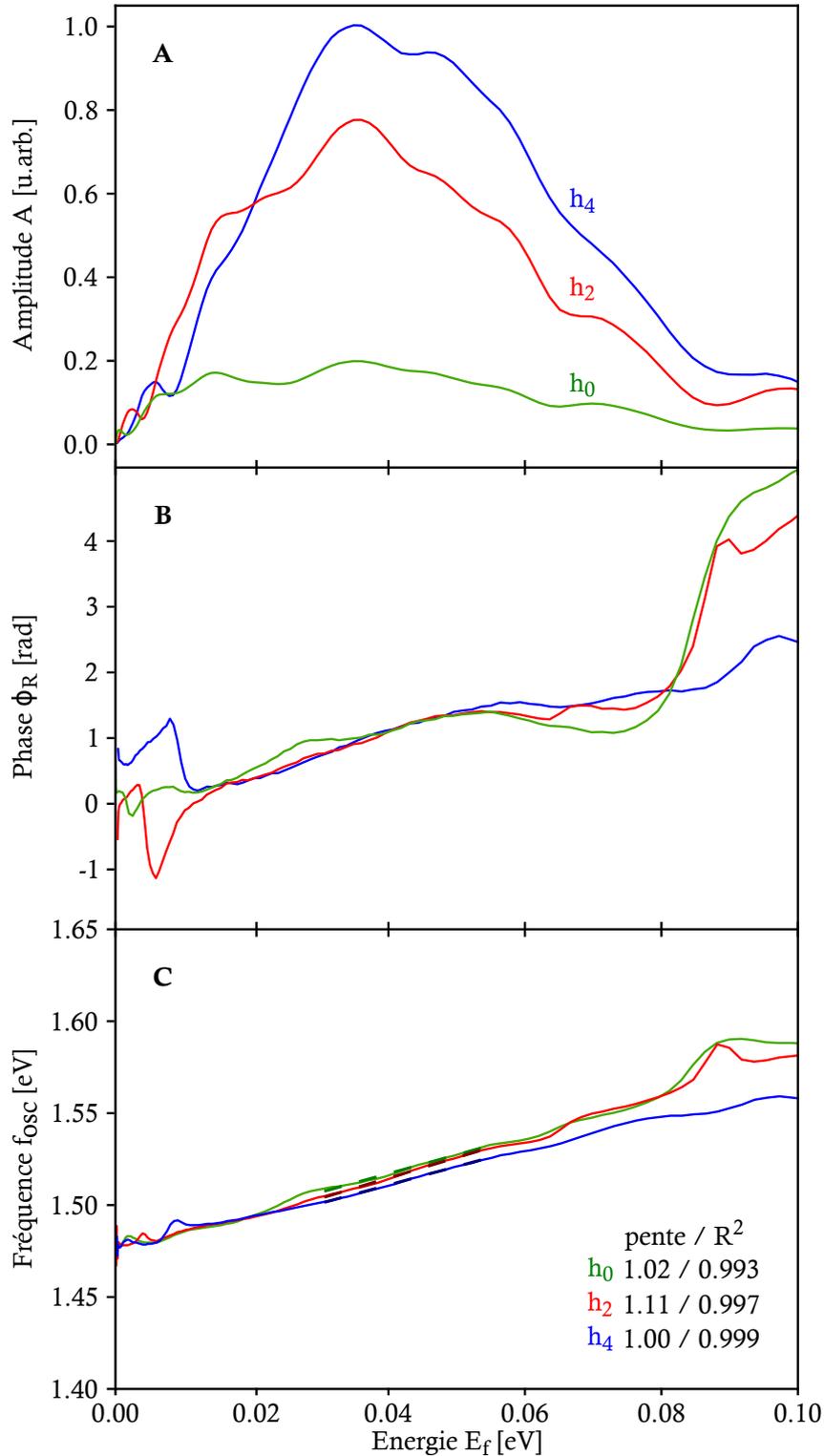


FIGURE 6.16 – **Analyse des contributions  $h_i$  des polynômes de Legendre de degré  $i = 0, 2, 4$ .** Analyse des spectrogrammes sur  $\tau = (70 - 195)$  fs. **A** : amplitude d'oscillation  $A$ , normalisée avec le maximum d'amplitude extrait de  $h_4$ . **B** : Phase résonante  $\Phi_R$ . **C** : fréquence centrale d'oscillation  $f_{osc}$ . Ajustement linéaire (en pointillé) sur  $(0.30 - 0.55)$  eV.

Nous observons sur la figure 6.17 que l'amplitude d'oscillation diminue avec l'angle jusqu'à  $70^\circ$  où elle s'annule pour toutes les énergies  $E_f$  puis augmente légèrement. Sur la gamme d'énergie entre 20 et 80 meV, la phase quant à elle augmente avec l'angle de plus de  $\pi$  rad entre 0 et  $70^\circ$ . Pour tous les angles (excepté  $70^\circ$ ), la phase augmente de façon quasi-linéaire en fonction de l'énergie  $E_f$ .

Ce comportement angulaire d'amplitude et de phase est à rapprocher d'une onde partielle  $d$  dominante. En effet, à la figure 6.16-A nous constatons que les contributions de  $h_2$  et de  $h_4$  ( $h_4$  qui rend compte de l'onde  $d$ ) sont nettement plus fortes que celle de  $h_0$ . Au niveau de la résonance, l'onde  $d$  constitue alors la composante dominante du POE à 2-photons.

Ce résultat semble très similaire à celui obtenu avec la technique RABBIT, qui, au niveau de la résonance, déterminait un POE résonant dominé par une onde  $d$  (cf. chapitre 4). Cependant, avec la nouvelle méthode interférométrique nous ne nous attendions pas à obtenir une telle variation angulaire de la phase. D'après les règles de propension de Fano étendues aux transitions à 2-photons (Busto et al., 2019), la transition (H15+1) favorise la contribution de l'onde partielle  $d$  et la transition (H17-1) favorise la contribution de l'onde  $s$ . Alors, dans le schéma RABBIT, la différence de phase angulaire extraite de l'interférogramme décrit une onde principalement  $d$  au niveau des résonances. Dans le nouveau schéma proposé dans cette thèse, la transition à 2-photons (H15+1) est sondée par deux transitions à 1-photon IR successives. Les deux chemins d'interférence favorisent alors l'onde partielle  $d$ . Dans le cas où les POE qui interfèrent ont la même décomposition sur les ondes partielles, on s'attend à ce que l'amplitude angulaire des interférences reflète cette décomposition et soit donc dominée par une onde  $d$ . Cependant, la phase des interférences ne doit présenter aucune variation angulaire, à la différence de ce qui est observé à la figure 6.17-B.

Nous pouvons finalement supposer que les transitions à 1-photon et 2-photons ne mènent pas exactement aux mêmes propensions des ondes partielles  $s$  et  $d$ , bien que dans les deux types de transitions l'onde  $d$  soit favorisée en absorption.

La dépendance angulaire du délai de transition a été obtenue à partir des coefficients directeurs des ajustements linéaires sur (0.30 – 0.55) eV. Elle est représentée à la figure 6.18. A l'exception de la zone angulaire de  $40^\circ$  à  $80^\circ$ , le délai de transition est proche de 20 fs. La zone de fluctuation du délai correspond à des angles où l'amplitude d'oscillation est faible, inférieure à 0.2 d'amplitude relative (Fig. 6.17-A). Nous observons une dépendance angulaire du délai de transition semblable à celle obtenue avec la spectroscopie RABBIT au niveau des résonances 1s3p et 1s4p, au énergies respectives 0.06 eV et 0.66 eV (Fig.4.11-A). Pour ces deux résonances, le délai présente des fluc-

## 6.4. Résultats de la campagne 2

tuations sur la même zone angulaire. La valeur de l'ordre de 20 fs que nous extrayons avec cette nouvelle technique pour la résonance 1s3p correspond à celle déterminée avec la technique RABBIT (Chap4, Fig.4.11-A).

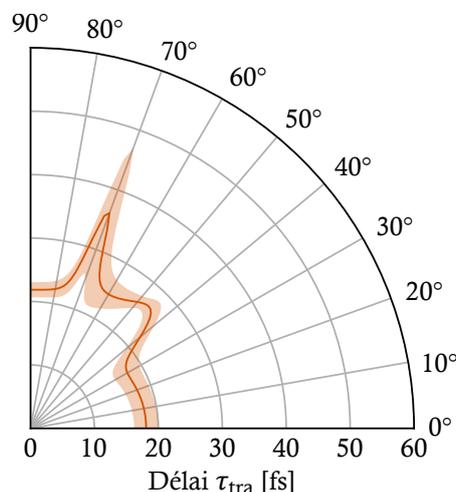


FIGURE 6.18 – **Dépendance angulaire de délai de transition  $\tau_{tra}$ .** Pour des angles de  $0^\circ$  à  $90^\circ$ , espacés de  $1^\circ$ ,  $\tau_{tra}$  (orange foncé) déterminé sur  $(0.30 - 0.55)$  eV, via un ajustement linéaire dont l'écart-type est pris pour incertitude (orange clair).

## 6.4 Résultats de la campagne 2

### 6.4.1 Signal mesuré au VMIS

Pour quelques délais  $\tau$ , la figure 6.19 présente le signal mesuré (image VMIS) au niveau de la SB16 ainsi que la coupe de la reconstruction de distribution de vitesse obtenue par l'inversion d'Abel (image inversée). Nous observons quatre bandes dans la SB16. Elles proviennent de populations de photoélectrons émis à travers les états liés 1snp ( $n = 3, 4, 5, 6$ ). Quand le délai  $\tau$  augmente, nous voyons notamment au niveau de la résonance 1s3p des franges apparaître. Comme observé lors de la première campagne expérimentale, ces franges sont de plus en plus nombreuses et rapprochées lorsque  $\tau$  augmente. Nous les voyons plus nettement à basse énergie, où la résolution spectrale est la meilleure.

### 6.4.2 Analyse du spectrogramme $h_2$

Le spectrogramme  $h_2$  est représenté à la figure 6.20, au niveau de la SB16. Nous pouvons y observer les franges d'interférence au niveau des quatre résonances. Le contraste des franges ainsi que leur zone en délai où elles apparaissent diminue avec l'énergie des résonances. Nous sommes limités par la résolution du spectromètre, optimisée aux faibles énergies de photoélectrons.

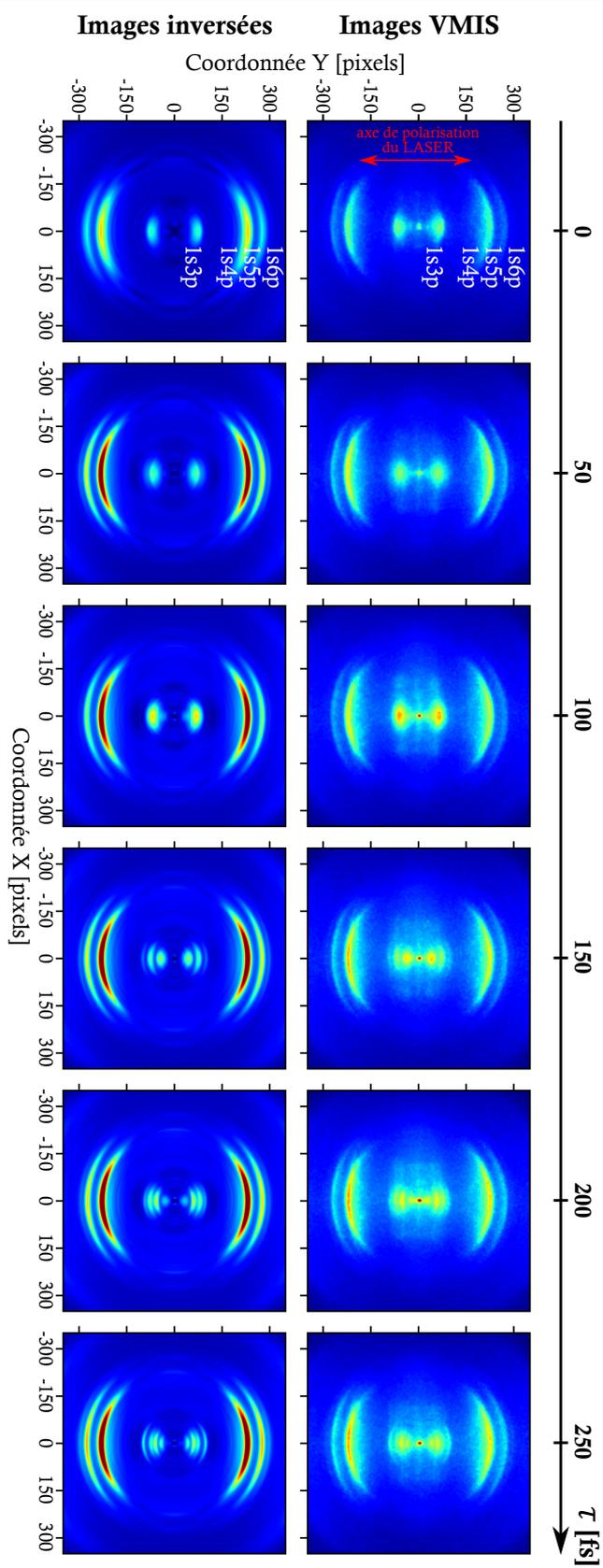
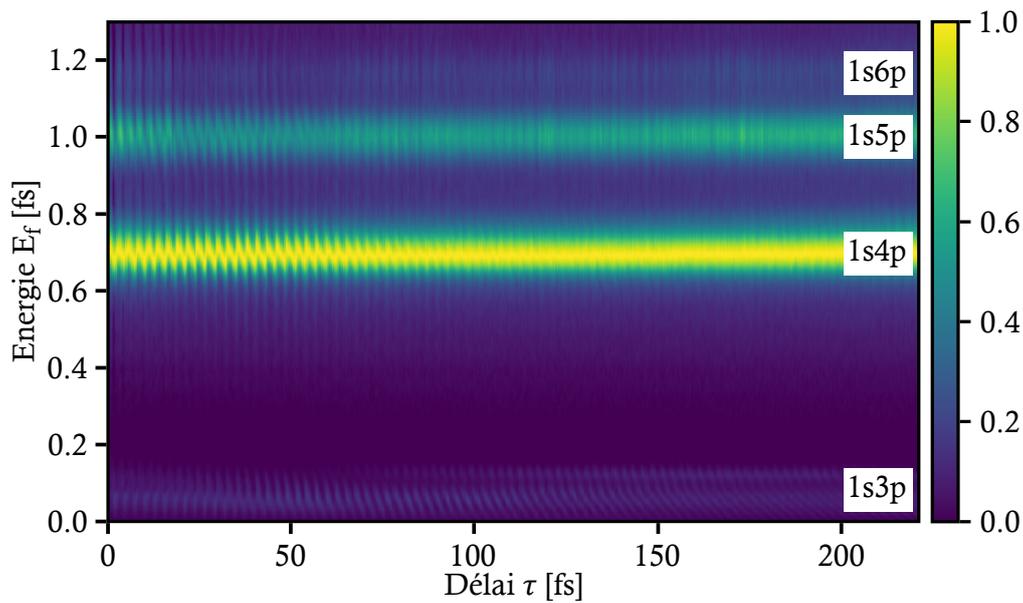
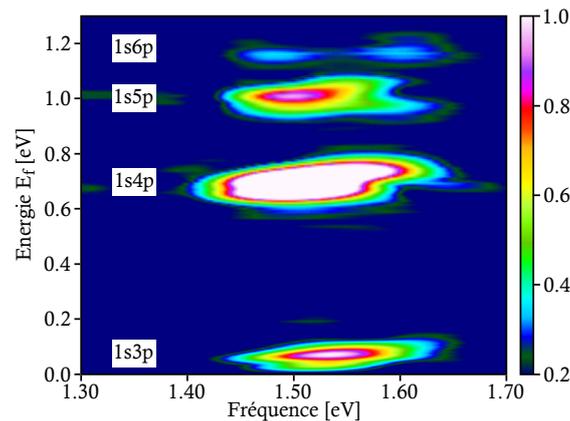


FIGURE 6.19 – Evolution du signal VMIS avec le délai  $\tau$

FIGURE 6.20 – *Spectrogramme  $h_2$  au niveau de SB16*

La figure 6.21 présente l'analyse fréquentielle du spectrogramme  $h_2$  au niveau de SB16, sur une section de 15 fs à 90 fs. Au niveau des quatre résonances, nous constatons une oscillations autour de la fréquence de l'IR. L'oscillation la plus intense est celle de la résonance 1s4p. Celle de la résonance 1s6p est particulièrement faible. Cela est dû aux conditions de blue-shift qui ont translatées l'harmonique H15 vers une énergie de photon favorisant la transition à travers l'état 1s4p, l'état 1s6p étant à la limite de son spectre.

FIGURE 6.21 – *Analyse fréquentielle du spectrogramme  $h_2$ . FFT appliquée sur (15 – 90) fs*

L'analyse de chacune des résonances est réalisée sur les zones temporelles suivantes :

- 1s3p : 80 fs à 210 fs

- 1s4p : 35 fs à 65 fs
- 1s5p : 20 fs à 65 fs
- 1s6p : 15 fs à 30 fs

Elles ont été choisies de façon à observer la linéarité de la fréquence au niveau de  $\omega_0$ , avec une pente  $\sim 1$ .

### 6.4.2.1 Dynamique de photoémission

Le résultat de l'analyse fréquentielle réalisée au niveau de chacune des résonances est présenté à la figure 6.22 : fréquence centrale d'oscillation ( $f_{osc}$ ), amplitude spectrale ( $A$ ) et phase résonante ( $\Phi_R$ ), déterminée en retranchant de la phase spectrale le déphasage  $\Delta\Phi_{acc}$  correspondant. Le délai de transition a été déterminé *via* la pente de l'ajustement linéaire de  $\Phi_R$ . La zone spectrale d'analyse de la phase est celle où la fréquence est linéaire avec une pente proche de 1. Pour les quatre résonances, nous obtenons un délai de transition d'environ 20 fs.

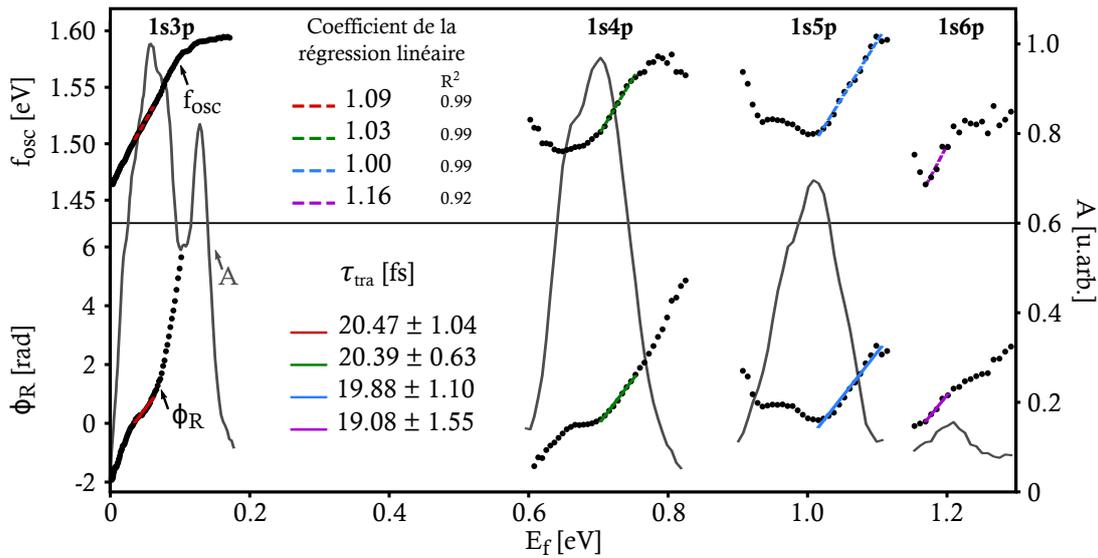


FIGURE 6.22 – *Dynamique de photoémission au niveau des résonances 1snp (n=3,4,5,6). Fréquence centrale des oscillations  $f_{osc}$  (en haut), ajustée linéairement (en pointillé). Phase de la transition résonante  $\Phi_R$  (en bas), ajustée linéairement (droites) pour la détermination du délai de transition  $\tau_{tra}$ . Amplitude d'oscillation  $A$  (en gris).*

### Evolution de la phase des oscillations

Le délai de transition a été déterminé aussi à partir de l'évolution en délai de la phase  $\Delta\Phi$  des oscillations. Cette phase a été extraite pour des sections de 40 fs, translatées de 5 fs. Nous avons appliqué cette méthode de détermination de  $\tau_{tra}$  seulement sur la résonance 1s3p, les autres ne fournissant pas d'oscillations sur une zone

## 6.5. Comparaison avec les résultats théoriques

temporelle suffisamment grande. Le délai de transition obtenu est :

$$\tau_{tra} = (20.46 \pm 6.07) \text{ fs}$$

L'incertitude est donnée par l'écart-type associé à l'ajustement linéaire des pentes des phases, prises à partir de  $\tau = 90$  fs.

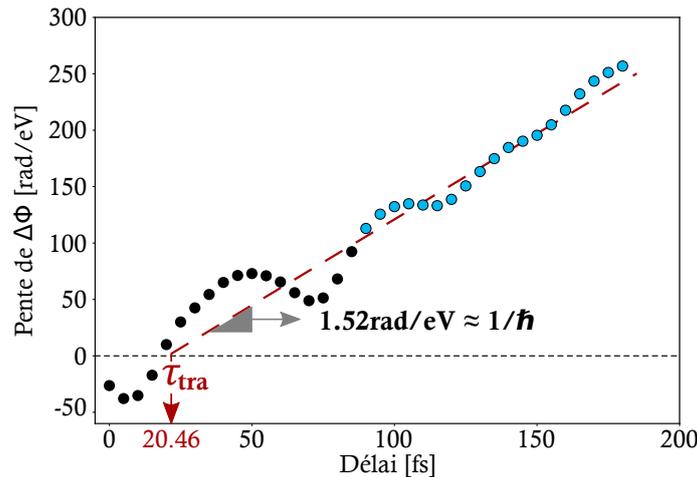


FIGURE 6.23 – *Evolution de la phase des oscillation au niveau de l'état 1s3p. Ajustement linéaire (en pointillés) réalisé sur les sections de délai supérieur à 90 fs (points bleus)*

## 6.5 Comparaison avec les résultats théoriques

### 6.5.1 Simulations théoriques

Des simulations théoriques ont été réalisées par Richard Taïeb et Jérémie Caillat du LCPMR, en utilisant le même modèle à un électron actif unique que celui utilisé pour simuler le schéma interférométrique RABBIT (Chap.4, section 4.3). Les simulations sont effectuées légèrement différemment : pour simuler le RABBIT, les enveloppes IR et XUV, superposées temporellement, n'étaient pas décalées avec le délai, seule la phase de l'IR était variée sur quelques cycles. Pour simuler le nouveau schéma interférométrique, l'impulsion IR<sub>hab</sub> est effectivement décalée en enveloppe et en phase avec le délai.

#### Impulsions IR

Le champ électrique est de la forme  $\sin^2$ . 50 cycles de 2.667 fs sont utilisés. Les deux impulsions IR sont identiques : elles ont une largeur à mi-hauteur de 66.7 fs (en champ) et sont centrées sur une longueur d'onde de 799.04 nm, soit une énergie de photon de 1.552 eV. Leur intensité est de  $5.10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$ .

## Impulsion XUV

L'impulsion XUV est une pure gaussienne centrée au maximum de la première impulsion IR ( $IR_{gen}$ ). Son spectre est seulement composé des harmoniques H15, H17, H19, et H21. Leur intensité est de  $10^8 \text{ W.cm}^{-2}$ .

La fréquence génératrice des impulsions XUV, leur durée (FWHM) et leur largeur spectrale correspondante (par TF) dépendent des conditions de GHOE :

- normale : 1.552 eV et 9.08 fs (FWHM)
- blue-shift : 1.585 eV et 2.63 fs (FWHM)

## Interférogramme simulé

La figure 6.24 présente les spectrogrammes simulés dans les deux conditions de GHOE.

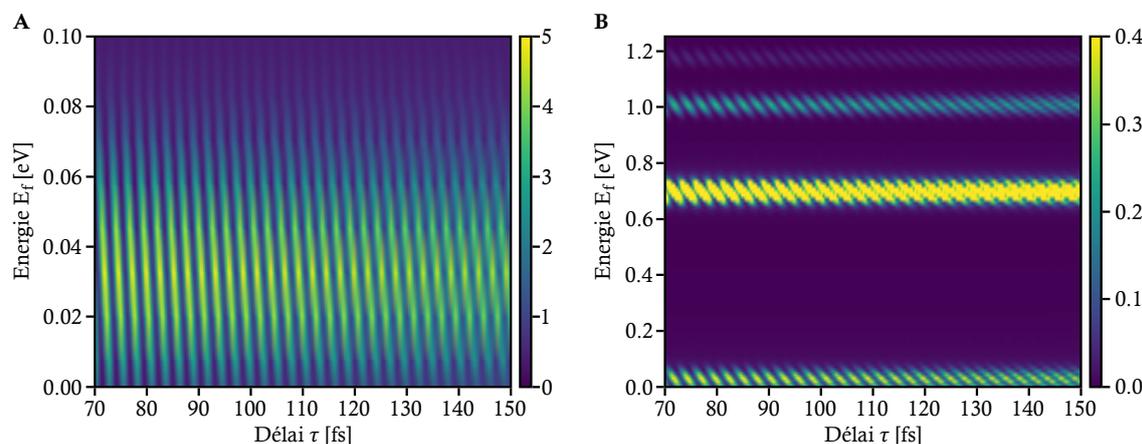


FIGURE 6.24 – *Spectrogrammes simulés. A : conditions normales, similaires à celles de la campagne 1. B : conditions de blue-shift, similaires à celles de la campagne 2.*

## 6.5.2 Résultats

Les résultats obtenus avec les simulations théoriques sont représentés avec les résultats expérimentaux à la figure 6.25. Sur cette figure, la région spectrale où la fréquence centrale, extraite des résultats expérimentaux, est la plus linéaire est indiquée en vert. Sur cette région, la phase  $\Phi_R$  expérimentale a une évolution similaire à la théorique.

### Fréquence d'oscillation $f_{osc}$

Nous retrouvons sur les résultats théoriques la linéarité de la fréquence au niveau des résonances. Toutefois, elle s'étend sur une largeur spectrale plus grande, qui comprend toute la bande d'amplitude des oscillations. Pour l'expérience, la fréquence est linéaire (bande verte sur Fig. 6.25) seulement sur une zone de la bande

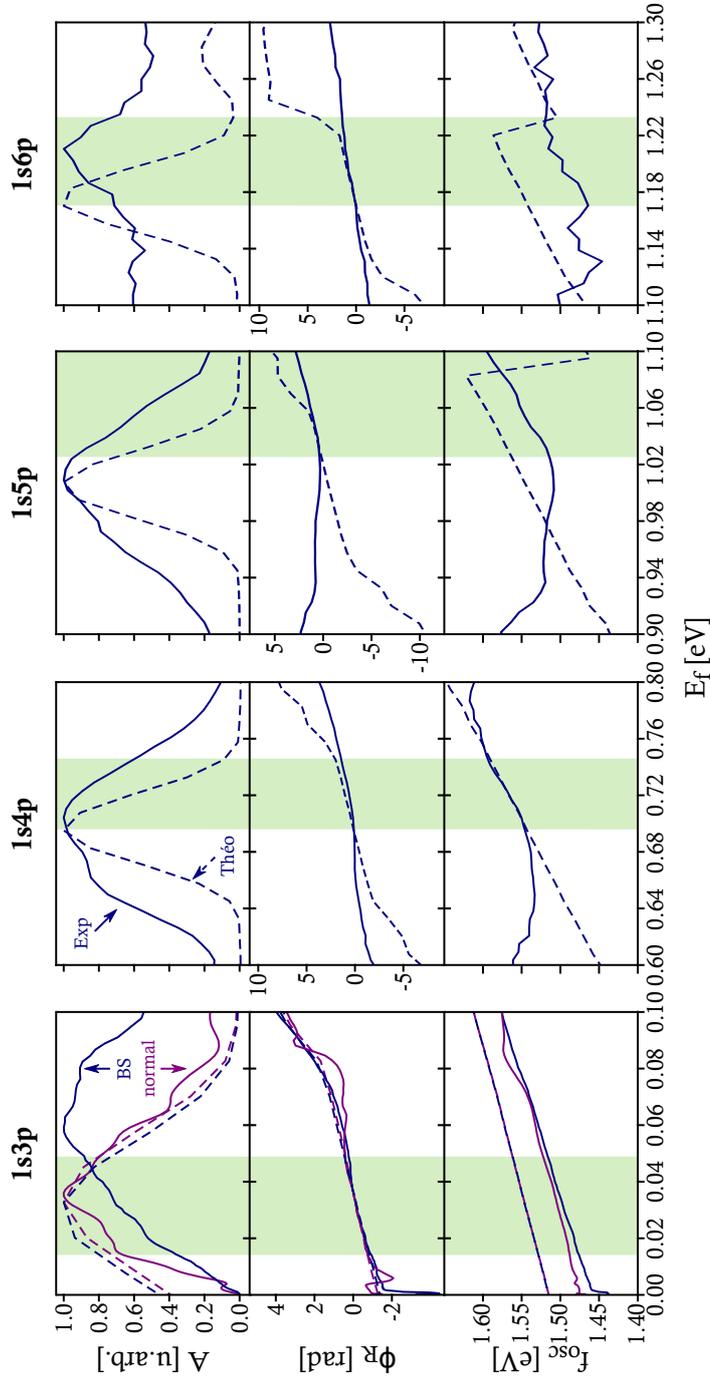


FIGURE 6.25 – **Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques.** Résultats expérimentaux (courbes pleines) et théoriques (en pointillés), dans les conditions de GHOE normales (en violet) et de blue-shift (en bleu). Fréquence centrale  $f_{osc}$  (zone de linéarité pour l'expérience en vert) et amplitude  $A$  des oscillations, et phase de la transition résonante  $\Phi_R$  tracées au niveau des résonances  $1sn p$  ( $n = 3, 4, 5, 6$ ).

d'amplitude. En particulier, pour les résonances 1s4p et 1s5p, la linéarité de la fréquence s'observe sur la partie descendante de la bande d'amplitude. Le signal de photoélectrons étant faible au niveau de la résonance 1s6p, l'amplitude d'oscillation l'est également. La fréquence extraite fluctue alors davantage que celle des autres résonances.

### Phase du POE résonant $\Phi_R$

Nous comparons les phases au niveau des zones spectrales où la fréquence est linéaire. Les résultats expérimentaux et théoriques concordent. Les phases sont linéaires et leurs pentes sont semblables. La dynamique du POE à 2-photons extraite expérimentalement correspond alors à celle prédite théoriquement.

TABLEAU 6.4 – *Délai de transition extrait des simulations au niveau des résonances 1snp (n=3,4,5,6). Simulations dans les conditions de blue-shift, avec des intensités IR de  $5.10^{10} \text{W.cm}^{-2}$  et de  $5.10^{11} \text{W.cm}^{-2}$ .*

$I_{\text{IR}}$	1s3p	1s4p	1s5p	1s6p
$5.10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$	$(24.5 \pm 0.2) \text{ fs}$	$(24.3 \pm 0.3) \text{ fs}$	$(24.1 \pm 0.2) \text{ fs}$	$(23.7 \pm 0.2) \text{ fs}$
$5.10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$	$(32.9 \pm 0.6) \text{ fs}$	$(32.2 \pm 0.9) \text{ fs}$	$(32.8 \pm 1.5) \text{ fs}$	$(28.4 \pm 1.7) \text{ fs}$

### Délai de transition $\tau_{tra}$

Au niveau de chaque résonance, le délai de transition, déterminé à partir des pentes des phases représentées à la figure 6.25, est reporté dans le tableau 6.4. Les délais extraits de cette simulation ( $I_{\text{IR}} = 5.10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$ ) sont d'environ 24 fs, soit légèrement supérieurs aux délais expérimentaux. Cette différence peut être due à l'intensité du champ IR qui serait plus intense dans la simulation que dans l'expérience. En effet, les délais de transitions obtenus d'une seconde simulation avec une intensité plus grande d'un ordre de grandeur ( $I_{\text{IR}} = 5.10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$ ) sont d'une trentaine de femtoseconde.

Le délai de transition mesuré par cette technique interférométrique semble alors dépendre de l'intensité IR. Il est possible que la forte intensité IR induise un *Stark shift* des résonances, induisant des contributions de phase supplémentaires non prises en compte ici dans l'analyse.

En ce qui concerne les valeurs très similaires des délais de transition à travers les différentes résonances (à intensité IR fixée), nous étudions des résonances de durée de vie quasi-infinie par rapport à la durée des impulsions. Les durées de transitions mesurées sont alors bornées par les caractéristiques des impulsions du schéma interférométrique utilisé.

## 6.6 Comparaison avec les résultats obtenus avec la méthode RABBIT

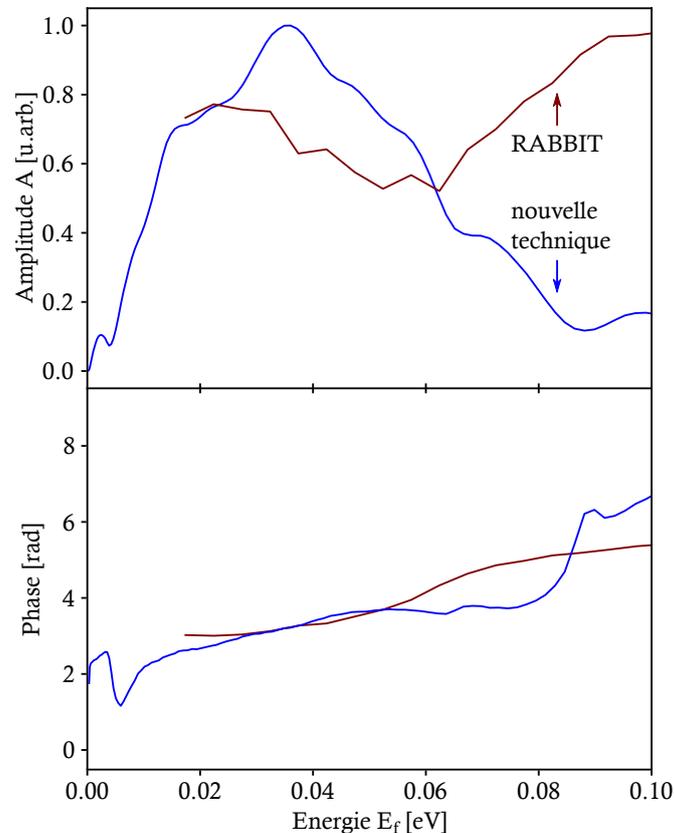


FIGURE 6.26 – *Comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec les deux techniques, au niveau de  $1s3p$ . Phase  $\Phi_R$  et amplitude déterminées : avec la nouvelle technique (bleu), sur  $h_2$ , lors de la première campagne expérimentale, et avec la technique RABBIT (rouge), à l'angle  $0^\circ$ .*

Les amplitudes et phases extraites avec la technique RABBIT et la nouvelle technique sont tracées ensemble à la figure 6.26. L'amplitude extraite avec la technique RABBIT présente un creux au niveau de 60 meV, contrairement à celle extraite avec la nouvelle technique. Cette différence peut être due à une intensité IR plus élevée dans le cas de la mise en oeuvre expérimentale du RABBIT. (Swoboda et al., 2010)(Fig. 5-(b)) montre l'effet de l'intensité du laser sur la section efficace d'absorption de l'XUV : le maximum d'absorption est translaté vers des plus hautes énergies et une structure avec un creux apparaît dès une intensité de  $5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ . Pour ce qui est de la phase, nous obtenons la même évolution globale avec les deux techniques. Toutefois, alors que pour la nouvelle technique, la phase a un comportement linéaire au niveau du maximum d'amplitude, sur la zone (0.01 – 0.06) eV, celle extraite avec la technique RABBIT a plutôt un comportement de type arc-tangente avec une évolution rapide au niveau du creux d'amplitude. Avec les deux techniques, nous extrayons un délai de

transition de l'ordre de 20 fs d'après l'évolution de la phase spectrale. Toutefois, nous ne le faisons d'après la pente de l'ajustement linéaire de la phase. La détermination faite avec la nouvelle technique est alors plus fiable. De plus, elle est renforcée par le critère sur la linéarité de la fréquence  $f_{osc}$ .

## 6.7 Conclusion

### Dynamique de la transition à 2-photons

Nous avons mis en place expérimentalement un nouveau schéma interférométrique permettant de sonder le délai de la transition à 2-photons (H15+IR) à travers les états  $1snp$  ( $n = 3, 4, 5, 6$ ) de l'hélium. Nous avons déterminé ce délai à travers deux méthodes : en utilisant la dérivée spectrale de la phase introduite par l'état intermédiaire  $\Phi_R$ , et en utilisant la variation temporelle de la pente de la phase des oscillations  $\Delta\Phi$ . Dans les deux cas, nous obtenons un délai de transition d'environ 20 fs. De plus, nous obtenons le même délai pour toutes les résonances.

La durée de vie des états liés que nous sondons étant de l'ordre de la nanoseconde, le délai que nous mesurons est borné par la largeur temporelle de l'IR. En effet, une fois l'état lié peuplé, l'ionisation peut avoir lieu tant que le champ IR est présent ; sa durée est donc le facteur limitant le délai de transition. Il serait intéressant de sonder des résonances ayant des durées de vie du même ordre de grandeur que la durée de l'impulsion, qui ne limiterait alors pas la mesure telles que des résonances d'autoionisation (Argenti et Lindroth, 2010).

Avec cette nouvelle technique, la résolution en énergie est donnée par la résolution de l'analyse fréquentielle. En effet, elle est égale à l'inverse de la durée du spectrogramme sur lequel la transformée de Fourier est appliquée. La différence d'énergie entre les états intermédiaires distinguables est alors donnée par la largeur temporelle de l'interférogramme. Contrairement à la technique RABBIT où toutes les oscillations des différents canaux d'ionisation sont à  $2\omega_0$ , nous repérons les résonances par une variation linéaire de la fréquence d'oscillation.

Cette technique est moins sensible à la largeur spectrale du rayonnement XUV que la technique RABBIT. Créé par l'absorption d'un photon IR à partir d'un état lié de largeur spectrale négligeable, le POE de référence présente une finesse spectrale supérieure à celui utilisé dans le schéma RABBIT, ce dernier étant induit par une transition impliquant un photon XUV large spectralement.

### **Conditions expérimentales à améliorer**

#### *Un IR qui ne se propage pas dans le milieu de génération*

Ce schéma interférométrique pourrait être mis en place expérimentalement avec des meilleures conditions. Tout d'abord, nous avons utilisé une partie de l'IR de génération. Cette impulsion passe à travers le milieu de génération, qui est très dispersif dans les conditions de forte ionisation nécessaires au blueshift. Sa phase est probablement assez distordue. Il serait plus pertinent d'utiliser une impulsion IR qui ne produise pas l'XUV.

#### *Une autre méthode pour accorder les harmoniques*

Ensuite, afin d'obtenir des photons XUV de plus haute énergie nous avons modifié les conditions de génération pour induire un blueshift. Avec cette méthode, nous détériorons probablement la relation de phase des harmoniques, et nous les élargissons. Il est cependant remarquable que les délais de transition mesurés en conditions blueshift soient quasi-identiques à ceux mesurés en conditions normales. Il serait néanmoins préférable d'utiliser une autre méthode pour accorder les harmoniques, telle que l'utilisation de filtres interférentiels sur l'IR (Drescher et al., 2021) ou le recours à un OPA (Gruson et al., 2016).

### **Précision sur $T_0$**

Une des fragilité de cette technique est que le délai de transition mesuré dépend de la calibration temporelle absolue de l'interférogramme. Nous l'avons effectuée avec une analyse fréquentielle. Cependant, les résultats seraient plus fiables si l'interférogramme mesuré au VMIS était comparé avec un interférogramme optique. Le délai de transition est simplement le décalage entre le délai qui sépare les impulsion IR et celui des POE qui interfèrent. Cette expérience serait à refaire avec une détection synchrone du signal de photoélectrons et du signal d'interférence spectrale des impulsions IR.

### **Propagation des distorsions de phase**

Cette technique a l'inconvénient de propager les distorsions de la phase de l'IR, bien plus que ne le fait la technique RABBIT. En effet, avec la technique RABBIT, une distorsion  $\delta\varphi$  de la phase de l'IR de génération engendre une distorsion de  $2\delta\varphi$  de la différence de phase extraite des interférences des chemins (H15+1) et (H17-1) (la phase laser étant multipliée par l'ordre de non-linéarité lors de la GHOE). Dans la nouvelle technique, la distorsion  $15\delta\varphi$  de la phase de l'harmonique 15 est entièrement transmise à la transition (H15+1) car elle n'est pas compensée par la transition de référence. La nouvelle technique est alors plus sensible à la phase des impulsions ionisantes que la technique RABBIT.

### **Influence de la dérive de fréquence (chirp) femtoseconde de l'harmonique 15**

Chacune des harmoniques a un chirp femtoseconde (ou dispersion de retard de groupe GDD dans le domaine spectral) (Varjú et al., 2005), dû à la variation temporelle de l'intensité de l'impulsion de génération. Pour des ordres élevés, les chirps des harmoniques voisines sont proches. Nous pouvons considérer que les chirps des harmoniques 15 et 17 se compensent dans le schéma RABBIT. Cependant, dans le nouveau schéma interférométrique proposé, le chirp de l'harmonique 15 n'est pas compensé. Il faudrait étudier son influence sur la phase extraite.

---

## Conclusion et perspectives

Nous avons étudié dans cette thèse l'ionisation à 2-photons de l'hélium à travers des états liés proches du seuil d'ionisation  $1snp$  ( $n=3,4,5,6$ ). La dynamique électronique d'ionisation a été résolue temporellement et spatialement en associant des techniques d'interférométrie de paquets d'onde électronique à la spectroscopie de photoélectrons résolue angulairement. En particulier, la transition à 2-photons résonante a été sondée en utilisant deux schémas interférométriques. Ces derniers permettent d'accéder à la dynamique électronique du processus de photoionisation en utilisant des transitions de références différentes : une transition non-résonante à 2-photons dans le cas du RABBIT, et deux transitions successives à 1-photon dans le cas du nouveau schéma proposé dans cette thèse.

### **Une source cohérente de lumière XUV permettant d'accéder aux dynamiques électroniques de photoionisation à l'échelle attoseconde**

Le principe de GHOE a été abordé par un modèle semi-classique et un modèle quantique. Les paramètres dont dépendent l'intensité du rayonnement XUV ont été donnés en explicitant les différentes contributions à l'accord de phase. Enfin, la source de lumière XUV obtenue par GHOE a été décrite temporellement et spectralement. Des éléments théoriques relatifs à la dynamique de photoionisation ont été ensuite apportés. En particulier, le délai de photoionisation a été défini en dissociant deux contributions : le délai de transition qui décrit le piégeage transitoire de l'électron dans le cas d'une transition résonante, et le délai de diffusion qui décrit l'influence du potentiel ionique sur la propagation du POE émis.

### **Dispositif expérimental : ligne SE1 de la plateforme ATTOLab**

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés sur la ligne SE1 de la plateforme ATTOLab. Après avoir introduit le système laser FAB de la plateforme ATTOLab, nous avons décrit en détail l'interféromètre. Le principe de fonctionnement et les ca-

ractéristiques des spectromètres MBES et VMIS ont été ensuite abordés. Enfin, les améliorations apportées au système de stabilisation de l'interféromètre et au VMIS ont été présentées.

### **Une caractérisation complète de la dynamique électronique de la photoionisation à 2-photons de l'hélium avec le schéma RABBIT**

La technique de spectroscopie attoseconde RABBIT a été introduite. Développée initialement dans un objectif de caractérisation du rayonnement XUV émis par GHOE, elle permet également d'accéder à la dynamique de photoionisation. Le schéma RABBIT réalisé dans un VMIS nous a permis de faire une étude complète de la dynamique électronique de la transition à 2-photons : la structure spatiale 3D du POE a pu être reconstruite ainsi que son évolution temporelle au niveau des résonances,  $1s3p$  et  $1s4p$ , et entre les résonances. Le piégeage transitoire sur les états liés induit un retard de l'émission du POE et sa structure spatiale est conservée durant toute la dynamique de photoémission. Au contraire, de fortes distorsions spatiales sont observées entre les résonances et sont interprétées comme résultant de l'interférence entre deux chemins quantiques. La théorie met en évidence la contribution des ondes partielles impliquées dans ces chemins et la dépendance spectrale des dipôles de transition à 2-photons associés. Cette étude a fait l'objet d'un article (Autuori-Genaud, 2021).

### **Une nouvelle technique de spectroscopie attoseconde**

Une nouvelle technique de spectroscopie attoseconde a été développée au cours de cette thèse. Basée sur l'interférence entre le POE résonant et celui résultant de deux transitions à 1-photon séquentielles, le second schéma interférométrique nous a fourni un accès direct à la dynamique de transition à 2-photons du POE résonant. La référence utilisée est idéale : elle n'apporte aucune source de délai d'ionisation qu'il faudrait calibrer (comme nous avons dû le faire pour le RABBIT). De plus, elle permet de réaliser un interférogramme sur des durées bien plus longues que celle de la superposition temporelle des impulsions XUV et IR. L'analyse fréquentielle est alors plus fine et l'impulsion IR de pompe, pouvant intervenir ultérieurement à la formation du POE d'intérêt, évite de possibles perturbations. Enfin, elle permet d'avoir une calibration intrinsèque en énergie.

Les résultats obtenus sont consistants avec le schéma RABBIT pour les états  $1s3p$  et  $1s4p$ . Nous avons prolongé l'étude réalisée en caractérisant d'autres états intermédiaires  $1snp$  ( $n=5,6$ ).

Un modèle simplifié a été développé pour étudier en détail les paramètres de l'interaction. Il a permis d'interpréter les déviations expérimentales des spectrogrammes mesurés. Nous avons vu que la résolution du spectromètre était responsable d'une

baisse d'amplitude des oscillations et que la structure temporelle de l'IR de sonde pouvait affecter l'évolution spectrale de la phase extraite.

Des simulations quantiques complètes ont été faites par nos collaborateurs théoriciens du LCPMR, qui confirment la validité de la technique et de la procédure d'extraction de la phase, même si elles sont très demandeuses en temps de calcul ce qui limite la quantité de paramètres qui peuvent être étudiés.

Un article présentant cette nouvelle technique et sa mise en oeuvre est en préparation.

### Perspectives

#### *De meilleures conditions expérimentales*

Les deux techniques de spectroscopie attoseconde utilisées pourraient être réalisées dans de meilleures conditions expérimentales. Tout d'abord, une autre méthode que le blueshift devrait être envisagée pour accorder les harmoniques car elle détériore probablement leur relation de phase. L'utilisation de filtres interférentiels sur l'IR (Drescher et al., 2021) ou encore le recours à un OPA (Gruson et al., 2016) serait préférable. Ensuite, utiliser un système de stabilisation active permettrait de réaliser des acquisitions sur une plus grande durée. Cela rendrait possible l'étude de systèmes ayant des sections efficaces plus faibles que l'hélium et nécessitant alors d'accumuler le signal pendant plus longtemps à chaque délai. Dans le cas de la nouvelle technique développée dans cette thèse, une amélioration notable serait d'éviter l'utilisation de l'impulsion IR de génération pour initier la transition à 2-photons résonante. En effet, la phase de l'impulsion ne serait ainsi pas perturbée par la propagation à travers le milieu de génération qui est très dispersif.

#### *D'autres systèmes à sonder*

Les techniques de spectroscopie attoseconde qui nous ont permis d'étudier la dynamique d'ionisation à 2-photons de l'hélium peuvent être appliquées à des systèmes plus complexes présentant un nombre plus important de canaux d'ionisation et de résonances. C'est le cas des gaz rares plus lourds (néon, argon, krypton, etc.) et des molécules. De plus, avec le développement de sources harmoniques beaucoup plus énergétiques ( $>60$  eV), ce type d'étude pourrait désormais s'appliquer sur des excitations de coeur permettant ainsi une localisation du processus d'ionisation sur un élément spécifique. Ceci permettrait de sonder les effets d'environnement d'un atome lourd comme l'iode dans une molécule d'hydrocarbure (Biswas et al., 2019).

Accéder à la dimension spatiale de la photoionisation est particulièrement intéressant dans les systèmes moléculaires en raison de l'anisotropie de leur potentiel (Hockett, 2017). Afin de résoudre la dynamique électronique dans le référentiel moléculaire de petites molécules linéaires, des améliorations du VMIS ont été réalisées pour permettre d'effectuer un alignement impulsif. Un schéma à trois impul-

sions (alignement, ionisation et habillage) rendrait ainsi possible l'accès à la dynamique d'ionisation dans le référentiel moléculaire pour des canaux d'ionisation non-dissociatifs (à la différence des techniques de coïncidence dans un COLTRIMS qui reposent sur l'ionisation dissociative (Vos et al., 2018)). En combinant l'étude des dynamiques moléculaire et les techniques de spectroscopie attoseconde, qui emploient des trains d'impulsions attosecondes ou des impulsions attosecondes isolées, il devient possible d'étudier les migrations de charges au sein de molécules d'intérêt biologique (Calegari et al., 2014) ainsi que dans des agrégats (Lietard et al., 2018).

---

# Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont joué un rôle déterminant dans l'élaboration de cette thèse. Leur soutien, leur expertise et leur encouragement ont été des éléments cruciaux pour mener à bien ce travail de recherche scientifique.

Tout d'abord, je souhaite exprimer ma reconnaissance envers Philippe Balcou et Stéphane Sebban, qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que Sophie Kazamias, Marie Labeye et Jérôme Palaudoux, qui ont accepté de constituer mon jury de thèse. Merci pour vos retours très positifs, vos remarques perspicaces et vos questions intéressantes lors de ma soutenance.

Un merci particulier à Pascal Salières, mon directeur de thèse, pour son encadrement et ces trois années dans l'équipe « SE1 » à ATTOLab. Sa pédagogie, sa patience et nos nombreuses discussions ont contribué à une compréhension approfondie de nos travaux et de leur contexte. Son enthousiasme, son exigence et sa rigueur m'ont constamment poussé à développer l'analyse des données et les interprétations.

Chaleureux remerciements à Hugo Marroux et Constant Schouder, qui m'ont énormément appris sur le métier de chercheur. Ce fût un plaisir de manipuler et de discuter avec vous. Merci également pour votre soutien et votre aide précieuse jusqu'à la finalisation du manuscrit.

Ce travail de thèse résulte d'une collaboration avec Richard Taïeb et Jérémie Caillat, théoriciens du LCPMR, que je tiens à remercier.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers tous les membres de l'équipe « SE1 ». Merci à Alice Autuori et Mariusz Lejman pour avoir partagé leurs connaissances sur l'expérience. Je remercie également les doctorants qui me succèdent, Rafael Menezes-

Ferreira et Nicolas Lériqueux. C'était un plaisir de vous côtoyer.

Un grand merci à Jean-François Hergott, Olivier Tcherbakoff et Fabien Lepetit pour la mise à disposition d'un laser performant sur la plateforme ATTOLab, élément crucial dans l'obtention des résultats de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Sylvie Jubera, "Webmestre" au LIDYL, pour son aide précieuse sur des problématiques informatiques et surtout pour son soutien amical tout au long de la thèse.

Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude envers ma famille et mes amis, Clarisse-Marie & Frédérique, Héloïse & Vianney, Laurane & Vincent, Sophie & Hugo, et Cédric, pour leur soutien inestimable. Merci du fond du cœur.

---

# Transformée en ondelettes continue (CWT)

## De la transformée de Fourier à la décomposition en ondelettes

La transformée de Fourier permet de décomposer un signal selon les fréquences qui le composent. Historiquement, la première stratégie adoptée afin d'étudier l'évolution temporelle de l'analyse fréquentielle d'un signal est d'appliquer la transformée de Fourier sur le signal filtré par une fenêtre de largeur temporelle fixe, qui est translatée temporellement. C'est la transformée de Fourier à fenêtre glissante, appelée transformée de Gabor dans le cas d'une fenêtre gaussienne.

En 1983, Morlet constata l'insuffisance de l'analyse de Fourier, même avec une fenêtre glissante, lorsqu'il analysait des signaux sismiques. Bien que cette transformation permette d'obtenir une dépendance temporelle pour une certaine gamme en fréquence, elle ne permet pas de décrire des aspects temporels rapides tels que l'existence de singularités. Par exemple, cette transformation ne permet pas de localiser temporellement deux notes de musique jouées successivement. La transformée de Fourier à fenêtre glissante a l'inconvénient de conférer une résolution constante en temps et en fréquence. Morlet a alors l'idée d'adapter cette transformation en utilisant une fenêtre dont la longueur puisse être variée. Les zones du signal où les fréquences sont stables peuvent être analysées en dilatant la fenêtre et les zones où les fréquences évoluent rapidement en contractant la fenêtre. C'est la naissance des ondelettes.

### Définition d'ondelette

Une ondelette est, comme son nom l'indique, une petite onde. Sa spécificité est d'être finie temporellement. Cet objet mathématique est une fonction de carré sommable de l'espace de Hilbert, généralement oscillante et de moyenne nulle. Les

ondelettes constituent des familles, formées par dilatations et translations d'une ondelette mère  $\Psi$ . Parmi la multitude d'ondelettes mères existantes, celle utilisée dans cette thèse est de type Morlet. Lorsqu'un signal est décomposé sur une famille d'ondelettes, chaque fréquence qui le compose est décrite par la dilatation de l'ondelette mère selon le paramètre d'échelle  $F$ , et chaque instant par sa translation selon le paramètre de position  $T$ . Chaque ondelette d'une famille se définit alors telle que :

$$\psi_{F,T}(t) = \frac{1}{\sqrt{F}} \Psi\left(\frac{t-T}{F}\right) \quad (\text{A.1})$$

### Transformation en ondelettes continue

L'application de la transformation en ondelettes continue sur un signal revient à déterminer ses produits scalaires avec des ondelettes d'une même famille. La transformée en ondelettes d'un signal  $s$  s'exprime alors :

$$g(F, T) = \int_{t=-\infty}^{t=+\infty} s(t) \psi_{F,T}^*(t) dt \quad (\text{A.2})$$

Cette transformation est linéaire.

### Application de la transformée en ondelettes continue sur les données expérimentales

Une étape préalable à l'application de la transformation en ondelettes est de dériver le signal à analyser. Cela permet de réduire un peu le bruit et d'avoir un meilleur contraste dans l'amplitude du signal, tout en conservant les caractéristiques fréquentielle et temporelle de ce dernier.

La transformation en ondelettes est alors appliquée sur la dérivée du signal  $s'$  en utilisant la fonction `cwt` de la bibliothèque "signal" de Scipy. La ligne de commande utilisée pour effectuer la transformée  $g$  est :

$$g = \text{signal.cwt}(s', \text{signal.morlet2}, F, w = W) \quad (\text{A.3})$$

Le premier argument de la fonction est le signal sur lequel la transformation est appliquée, le deuxième argument indique l'ondelette mère utilisée - ici la Morlet -, l'argument  $F$  est la liste de toutes les dilatations de l'ondelette mère, et l'argument  $W$  est le coefficient qui lie les fréquences aux largeurs des ondelettes. La valeur de  $W$  détermine la précision en fréquence et en temps de la transformée.

La liste des paramètres d'échelle de la famille d'ondelettes  $F_i$  est calculée en fonction des fréquences  $freq_i$  que l'on souhaite sonder :

$$F_i = W \times \frac{f_0}{freq_i} \quad (\text{A.4})$$

avec  $f_0$  la fréquence de l'ondelette mère. Cette fréquence correspond à la fréquence d'échantillonnage  $F_e$  du signal analysé :  $f_0 = F_e/2\pi$  avec  $F_e = 1/dt$ ,  $dt$  étant le pas temporel d'acquisition du signal.

Les longueurs  $L_i$  des ondelettes sont liées au paramètre d'échelle par  $L_i = F_i/f_0$ . L'ondelette mère a alors la longueur  $W/f_0$ . La figure A.1 illustre la variation de la longueur d'une ondelette mère pour sonder les pulsations  $\omega_{IR}$  (1.553 eV) et  $2\omega_{IR}$ . Les cas de deux valeurs de  $W$  (5 et 10) y sont présentés.

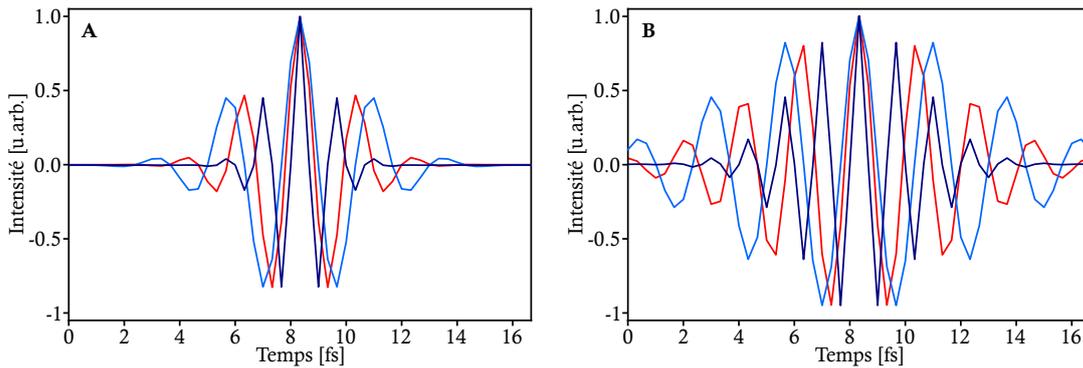


FIGURE A.1 – **Ondelettes de type Morlet.** Ondelette mère (en rouge) de fréquence  $f_0$  ( $dt = 0.33$  fs) et ondelettes filles de fréquences  $\omega_{IR}$  (en bleu clair) et  $2\omega_{IR}$  (en bleu foncé), pour  $W=5$  (A) et  $W=10$  (B).

Le paramètre  $W$  permet de décrire une fréquence avec une ondelette qui a plus ou moins d'oscillations. Plus  $W$  est grand, plus l'ondelette est longue temporellement, plus elle contient alors d'oscillations. Or plus l'ondelette a d'oscillations, mieux elle pourra rendre compte d'une fréquence précise du signal. La transformée en ondelette gagne alors en précision dans le domaine fréquentiel avec une valeur élevée de  $W$ . Néanmoins, plus une ondelette est longue, moins elle est localisée temporellement. Par conséquent, on gagne en précision dans le domaine temporel avec une valeur faible de  $W$ . Dans cette thèse, la transformée en ondelettes continue est utilisée afin de déterminer l'instant de synchronisation des impulsions IR. L'information recherchée étant temporelle, des valeurs faibles de  $W$  sont choisies.



## Nouvelle technique interférométrique – Analyse de sections de l’interférogramme pour la détermination du délai de transition

Au chapitre 6, le délai de transition est déterminé en utilisant la variation de la phase des oscillations à la fréquence  $f_{osc}$  (Eq. 6.3) avec le délai entre l’impulsion IR<sub>hab</sub> et les impulsions IR<sub>gen</sub>/XUV ( $\tau$ ). Des sections de 40 fs ont été analysées. Les résultats sont présentés dans le tableau B.1.

Tableau B.1 : **Sections de  $h_2(E, \tau)$  pour la détermination de  $\tau_{tra}$ .** Sections de  $h_2(E, \tau)$  de 40 fs translattées par pas de 5 fs. Sur la zone spectrale (0.01 – 0.06) eV : pente et coefficient de détermination  $R^2$  de la régression linéaire de  $f_{osc}$ ,  $\tau_{tra}$  déterminé avec la pente de la régression linéaire de  $\Phi_R$  dont l’incertitude prise est l’écart-type sur la valeur de pente. Sections choisies pour déterminer  $\tau_{tra}$  (lignes bleues) selon les critères suivants : pente de  $f_{osc} \in [0.90; 1.10]$ ,  $R^2 > 0.90$ , et erreur relative sur pente de  $\Delta\Phi \leq 1.00\%$

Section [fs]	$f_{osc}$		$\Delta\Phi$		$\tau_{tra}$ [fs]
	Pente	$R^2$	Pente [rad/eV]	Erreur relative [%]	
[0;40]	0,80	0,91	16,28	9,0	$-10,72 \pm 0,97$
[5;45]	0,64	0,91	26,43	4,0	$-12,39 \pm 0,70$

Suite à la page suivante

CHAPITRE B. Nouvelle technique interférométrique – Analyse de sections de l'interférogramme pour la détermination du délai de transition

Tableau B.1 (suite) : **Sections de  $h_2(E, \tau)$  pour la détermination de  $\tau_{tra}$ .**

[10;50]	0,51	0,94	34,69	3,0	$-12,83 \pm 0,61$
[15;55]	0,43	0,92	40,82	2,0	$-11,87 \pm 0,69$
[20;60]	0,38	0,91	45,44	2,0	$-9,91 \pm 0,71$
[25;65]	0,40	0,86	47,96	2,0	$-6,57 \pm 0,74$
[30;70]	0,45	0,90	49,56	2,0	$-2,62 \pm 0,61$
[35;75]	0,53	0,93	50,89	1,0	$1,50 \pm 0,44$
[40;80]	0,66	0,98	51,05	0,7	$6,10 \pm 0,22$
[45;85]	0,79	0,99	52,62	0,6	$10,37 \pm 0,23$
[50;90]	0,75	0,99	59,88	0,6	$10,59 \pm 0,24$
[55;95]	0,72	1,00	66,46	0,5	$11,25 \pm 0,24$
[60;100]	0,74	0,98	71,81	0,5	$12,74 \pm 0,23$
[65;105]	0,84	0,96	75,03	0,5	$15,62 \pm 0,26$
[70;110]	0,93	0,96	78,71	0,5	$18,19 \pm 0,26$
[75;115]	0,97	0,98	84,00	0,5	$19,71 \pm 0,30$
[80;120]	0,90	0,99	93,20	0,9	$18,65 \pm 0,53$
[85;125]	0,81	0,99	99,81	1,0	$19,30 \pm 0,69$
[90;130]	0,94	0,99	106,21	1,1	$20,09 \pm 0,81$
[95;135]	1,01	0,99	111,57	1,0	$21,56 \pm 0,75$
[100;140]	1,03	0,99	118,80	0,9	$21,81 \pm 0,73$
[105;145]	1,07	0,99	125,30	0,8	$22,52 \pm 0,69$
[110;150]	1,11	0,99	132,55	0,8	$22,76 \pm 0,74$
[115;155]	1,12	0,99	140,69	0,8	$22,39 \pm 0,76$
[120;160]	1,06	0,99	150,87	0,9	$20,70 \pm 0,85$
[125;165]	1,01	1,00	160,79	0,9	$19,16 \pm 0,99$
[130;170]	0,96	0,98	169,05	1,0	$18,73 \pm 1,08$
[135;175]	1,00	0,95	176,26	1,0	$18,98 \pm 1,22$
[140;180]	1,02	0,95	182,92	1,0	$19,60 \pm 1,22$

Suite à la page suivante

Tableau B.1 (suite) : Sections de  $h_2(E, \tau)$  pour la détermination de  $\tau_{tra}$ .

[145;185]	1,04	0,96	190,34	0,9	19,71 ± 1,13
[150;190]	1,04	0,98	198,02	0,8	19,66 ± 1,11
[155;195]	1,08	0,97	205,15	0,8	19,97 ± 1,14
[160;200]	1,13	0,97	212,03	0,9	20,44 ± 1,27
[165;205]	1,20	0,97	218,84	1,0	20,96 ± 1,39
[170;210]	1,20	0,98	228,47	0,9	19,62 ± 1,39
[175;215]	1,15	0,93	238,43	1,0	18,06 ± 1,59
[180;220]	1,09	0,81	249,16	1,1	16,00 ± 1,73
[185;225]	1,07	0,83	257,79	0,9	15,32 ± 1,59
[190;230]	1,07	0,93	266,08	1,1	14,86 ± 1,60
[195;235]	1,07	0,97	274,40	1,1	14,41 ± 2,00
[200;240]	1,07	0,97	282,50	1,1	14,05 ± 2,06
[205;245]	1,11	0,93	290,25	1,0	13,95 ± 1,84
[210;250]	1,13	0,87	297,50	0,8	14,18 ± 1,63
[215;255]	1,10	0,92	307,14	0,8	12,84 ± 1,64
[220;260]	1,04	0,92	317,35	0,9	11,11 ± 1,94
[225;265]	0,96	0,84	327,41	1,1	9,49 ± 2,38



---

# Bibliographie

- A Desrier, A. M. R. T. J. C. (2018). Ionization dynamics through a Fano resonance : Time-domain interpretation of spectral amplitudes, *Phys. Rev. A*, 98, 053406. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.98.053406>.  
*Cité page 115*
- Alexandridi, C., Platzer, D., Barreau, L., Busto, D., Zhong, S., Turconi, M., Neoričić, L., Laurell, H., Arnold, C. L., Borot, A., Hergott, J.-E., 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 page 81*
- Antoine, P., L'Huillier, A. et Lewenstein, M. (1996). Attosecond Pulse Trains Using High-Order Harmonics, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 1234–1237. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.1234>.  
*Cité pages 15 et 30*
- Argenti, L. et Lindroth, E. (2010). Ionization Branching Ratio Control with a Resonance Attosecond Clock, *Phys. Rev. Lett.*, 105, 053002. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.053002>.  
*Cité page 174*
- Aseyev, S. A., Ni, Y., Frasinski, 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 84 et 91*
- Auger, P. (1925). Sur l'effet photoélectrique composé, *Journal de Physique et le Radium*, 6(6), 205–208. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:0192500606020500>.  
*Cité page 13*
- 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 19*
- Autuori, A., Platzer, D., Lejman, M., Gallician, G., Maëder, L., Covolo, A., Bosse, L., Dalui, M., Bresteau, D., Hergott, J.-E., Tcherbakoff, O., Marroux, H. J. B., Loriot, V., Lépine, F., Poisson, L., Taïeb, R., Caillat, J. et Salières, P. (2022). Anisotropic dynamics of two-photon ionization : An attosecond movie of photoemission, *Science Advances*, 8(12), eabl7594. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.abl7594>.  
*Cité pages 58, 59, 72, 93, 100, 102, 104, 107, 108, 110, 112, 113, et 117*
- Autuori-Genaud, A. Etude spatio-temporelle de dynamiques de photoémission à l'échelle attoseconde en phase gazeuse. Theses, Université Paris-Saclay, (2021). <https://theses.hal.science/tel-03710824>.  
*Cité pages 58, 65, 66, 67, 93, 95, et 178*
- 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 pages 29, 30, et 31*

- Barreau, L., Petersson, C. L. M., Klinker, M., Camper, A., Marante, C., Gorman, T., Kiesewetter, D., Argenti, L., Agostini, P., González-Vázquez, J., Salières, P., DiMauro, L. F. et Martín, F. (2019). Disentangling Spectral Phases of Interfering Autoionizing States from Attosecond Interferometric Measurements, *Phys. Rev. Lett.*, 122, 253203. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.253203>. Cité pages 22, 27, 72, et 82
- Bauer, D. et Mulser, P. (1999). Exact field ionization rates in the barrier-suppression regime from numerical time-dependent Schrödinger-equation calculations, *Phys. Rev. A*, 59, 569–577. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.59.569>. Cité page 19
- 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/10.1126/science.aao5624>. Cité pages 72 et 92
- Beutler, H. (1935). Über Absorptionsserien von Argon, Krypton und Xenon zu Termen zwischen den beiden Ionisierungsgrenzen  $^2P_3^{2/0}$  und  $^2P_1^{2/0}$ , *Zeitschrift für Physik*, 93(3), 177–196. ISSN 0044-3328. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01365116>. Cité pages 13 et 72
- Biswas, S., Förg, B., Schötz, J., Schweinberger, W., Ortmann, L., Zimmermann, T., Pi, L.-W., Baykusheva, D., Masood, H. A., Lontos, I., Kamal, A. M., Kling, N. G., Alharbi, A. F., Alharbi, M., Azzeer, A. M., Wörner, H. J., Landsman, A. S. et Kling, M. F. (2019). Probing molecular influence on photoemission delays, *2019 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and European Quantum Electronics Conference*. [https://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=CLEO\\_Europe-2019-cg\\_5\\_6](https://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=CLEO_Europe-2019-cg_5_6). Cité page 179
- 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 96
- 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 79
- 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%2F51aa057>. Cité pages 79, 82, et 102
- 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 72, 92, 93, 103, 114, 118, et 164
- 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 55
- Calegari, F., Ayuso, D., Trabattoni, A., Belshaw, L., De Camillis, S., Anumula, S., Frassetto, F., Poletto, L., Palacios, A., Decleva, P., Greenwood, J. B., Martín, F. et Nisoli, M. (2014). Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses, *Science*, 346(6207), 336–339. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/346/6207/336>. Cité pages 15 et 180
- 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 56
- Carroll, T. X., Bozek, J. D., Kukk, E., Myrseth, V., Sæthre, L. J., Thomas, T. D. et Wiesner, K. (2002). Xenon  $N_{4,5}$ OO Auger spectrum – a useful calibration source, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 125(2), 127–132. ISSN 0368-2048. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204802001342>. Cité page 58

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Cavalieri, 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 12, 72, et 90*
- Chan, W. F., Cooper, G., Guo, X. et Brion, C. E. (1992). Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution. II. The photoabsorption of neon, *Phys. Rev. A*, 45, 1420–1433. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.45.1420>. *Cité page 76*
- Chen, M.-C., Arpin, P., Popmintchev, T., Gerrity, M., Zhang, B., Seaberg, M., Popmintchev, D., Murnane, M. M. et Kapteyn, H. C. (2010). Bright, Coherent, Ultrafast Soft X-Ray Harmonics Spanning the Water Window from a Tabletop Light Source, *Phys. Rev. Lett.*, 105, 173901. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.173901>. *Cité page 23*
- 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 91*
- Chini, M., Gilbertson, S., Khan, S. D. et Chang, Z. (2010). Characterizing ultrabroadband attosecond lasers, *Opt. Express*, 18(12), 13006–13016. <https://opg.optica.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-18-12-13006>. *Cité page 71*
- 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 page 92*
- Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. et Laloë, F. *Mécanique quantique II*. Hermann, 1973. *Cité page 40*
- Cohen-Tannoudji, C., Dupont-Roc, J. et Grynberg, G. *Atom-Photon Interactions: Basic Processes and Applications*. Atomic and Molecular Physics. Wiley, 2008. ISBN 978-3-527-61719-7. *Cité page 111*
- Constant, E., Garzella, D., Breger, P., Mével, E., Dorrer, C., Le Blanc, C., Salin, F. et Agostini, P. (1999). Optimizing High Harmonic Generation in Absorbing Gases: Model and Experiment, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 1668–1671. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.1668>. *Cité pages 30, 31, et 32*
- 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 65*
- Cooper, J. W. (1962). Photoionization from Outer Atomic Subshells. A Model Study, *Phys. Rev.*, 128, 681–693. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.128.681>. *Cité page 34*
- 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 17*
- 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 39 et 80*
- Dehmer, J. L. (1972). Evidence of Effective Potential Barriers in the X-Ray Absorption Spectra of Molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 56(9), 4496–4504. <https://doi.org/10.1063/1.1677895>. *Cité page 72*
- Dinu, L. C., Muller, H. G., Kazamias, S., Mullot, G., Augé, E., 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 78*

- 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 page 15*
- 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 175 et 179*
- Dudovich, N., Smirnova, O., Levesque, J., Mairesse, Y., Ivanov, M. Y., Villeneuve, D. M. et Corkum, P. B. (2006). Measuring and controlling the birth of attosecond XUV pulses, *Nature Physics*, 2(11), 781–786. ISSN 1745-2481. <https://doi.org/10.1038/nphys434>. *Cité page 70*
- 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 page 58*
- 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 41*
- 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 58, 62, et 84*
- Fano, U. (1961). Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts, *Phys. Rev.*, 124, 1866–1878. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.124.1866>. *Cité pages 13 et 72*
- Farkas, G. et Tóth, C. (1992). Proposal for attosecond light pulse generation using laser induced multiple-harmonic conversion processes in rare gases, *Physics Letters A*, 168(5), 447 – 450. ISSN 0375-9601. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037596019290534S>. *Cité pages 14 et 31*
- 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/10.1088/0953-4075/21/3/001>. *Cité pages 14 et 70*
- Friedrich, H. *Theoretical Atomic Physics*. Springer-Verlag, 1991. <https://archive.org/details/theoretical-atomic-physics-harald-friedrich/page/25/mode/2up>. *Cité page 38*
- 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 92 et 105*
- 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 69*
- 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 64*
- Golinelli, A., Chen, X., Gontier, E., Bussi re, 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 49*

## BIBLIOGRAPHIE

---

- 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 page 50*
- Gruson, V., Barreau, L., Jiménez-Galan, Á., Risoud, F., Caillat, J., Maquet, A., Carré, B., Lepetit, F., Hergott, J.-F., Ruchon, T., Argenti, L., Taïeb, R., Martín, F. et Salières, P. (2016). Attosecond dynamics through a Fano resonance : Monitoring the birth of a photoelectron, *Science*, 354(6313), 734–738. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/354/6313/734>. *Cité pages 47, 72, 82, 90, 175, et 179*
- Guénot, D., Kroon, D., Balogh, E., Larsen, E. W., Kotur, M., Miranda, M., Fordell, T., Johnsson, P., Mauritsson, J., Gisselbrecht, M., Varjù, K., Arnold, C. L., Carette, T., Kheifets, A. S., Lindroth, E., L'Huillier, A. et Dahlström, J. M. (2014). Measurements of relative photoemission time delays in noble gas atoms, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(24), 245602. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/47/24/245602>. *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 12, 15, 72, et 90*
- Harris, S. E., Macklin, J. J. et Hänsch, T. W. (1993). Atomic scale temporal structure inherent to high-order harmonic generation, *Optics Communications*, 100(5), 487–490. ISSN 0030–4018. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401893902509>. *Cité pages 14 et 31*
- 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 61, 64, 85, et 94*
- 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 14 et 70*
- 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 page 92*
- 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/10.1088/1361-6455/50/1/013001>. *Cité page 29*
- Heyl, Christoph, . Scaling and Gating Attosecond Pulse Generation. PhD thesis, Lund University, (2014). <https://lup.lub.lu.se/search/files/3028441/4937902.pdf>. *Cité page 29*
- Hockett, P. (2017). Angle-resolved RABBITT : theory and numerics, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 50(15), 154002. <https://doi.org/10.1088/1361-6455/50/15/154002>. *Cité pages 91 et 179*
- 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 pages 15 et 72*
- 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 96*

- 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 page 81*
- Isinger, M., Busto, D., Mikaelsson, S., Zhong, S., Guo, C., Salières, P., Arnold, C. L., L'Huillier, A. et Gisselbrecht, M. (2019). Accuracy and precision of the RABBIT technique, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 377(2145), 20170475. <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.2017.0475>. *Cité page 79*
- Itatani, J., Quéré, F., Yudin, G. L., Ivanov, M. Y., Krausz, F. et Corkum, P. B. (2002). Attosecond Streak Camera, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 173903. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.173903>. *Cité pages 15 et 70*
- 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 79, 96, et 111*
- 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 pages 124 et 149*
- Joseph, J., Holzmeier, F., Bresteau, 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/10.1088/2F1361-6455/2Fab9f0d>. *Cité pages 84, 92, et 118*
- 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 pages 69 et 71*
- Kazamias, S. et Balcou, P. (2004). Intrinsic chirp of attosecond pulses : Single-atom model versus experiment, *Phys. Rev. A*, 69, 063416. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.69.063416>. *Cité pages 32, 75, 76, et 77*
- Keldysh, L. V. (1965). Ionization in the field of a strong electromagnetic wave, *Sov. Phys. JETP*, 20(5), 1307–1314. *Cité page 20*
- 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 92*
- Kheifets, A. S. et Bray, A. W. (2021). RABBITT phase transition across the ionization threshold, *Phys. Rev. A*, 103, L011101. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.103.L011101>. *Cité page 114*
- 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 15*
- Kling, N. G., Paul, D., Gura, A., Laurent, G., De, S., Li, H., Wang, Z., Ahn, B., Kim, C. H., Kim, T. K., Litvinyuk, I. V., Cocke, C. L., Ben-Itzhak, I., Kim, D. et Kling, M. F. (2014). Thick-lens velocity-map imaging spectrometer with high resolution for high-energy charged particles, *Journal of Instrumentation*, 9(05), P05005. <http://stacks.iop.org/1748-0221/9/i=05/a=P05005>. *Cité page 62*
- Klunder, K., Dahlström, J. M., Gisselbrecht, M., Fordell, T., Swoboda, M., Guénot, D., Johansson, P., Caillat, J., Mauritsson, J., Maquet, A., Täieb, 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 12, 15, et 80*

## BIBLIOGRAPHIE

---

- 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 72, 82, et 102*
- 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 pages 99, 146, et 147*
- 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 22*
- 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 56 et 58*
- Kulander, K. C., Schafer, K. J. et Krause, J. L. (1992). Atoms in Strong Fields, *Adv.Atom.Molec.Opt.Phys.Suppl.1*, (Acad. Press, San Diego), p.247–300.  
*Cité pages 98 et 99*
- Lambropoulos, P. Topics on Multiphoton Processes in Atoms. volume 12 of *Advances in Atomic and Molecular Physics*, pages 87–164. Academic Press, (1976). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065219908600433>.  
*Cité page 85*
- 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 61*
- 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 page 91*
- Lenard, P. (1902). Ueber die lichtelektrische Wirkung, *Annalen der Physik*, 313(5), 149–198. *Cité page 11*
- 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 page 25*
- 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 180*
- 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 77 et 79*
- 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 91*
- Loriot, V., Marciniak, A., Karras, G., Schindler, B., Renois-Predelus, G., Compagnon, I., Concina, B., Brédy, R., Celep, G., Bordas, C., Constant, E. et Lépine, F. (2017). Angularly resolved RABBITT using a second harmonic pulse, *Journal of Optics*, 19(11), 114003. <https://doi.org/10.1088/2F2040-8986%2Faa8e10>. *Cité page 91*
- Lucarelli, G. D., Moio, B., Inzani, G., Fabris, N., Moscardi, L., Frassetto, F., Poletto, L., Nisoli, M. et Lucchini, M. (2020). Novel beamline for attosecond transient reflection spectroscopy in a sequential two-foci geometry, *Review of Scientific Instruments*, 91(5), 053002. ISSN 0034-6748. <https://doi.org/10.1063/5.0005932>.  
\_eprint : [https://pubs.aip.org/aip/rsi/article-pdf/doi/10.1063/5.0005932/13637374/053002\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/rsi/article-pdf/doi/10.1063/5.0005932/13637374/053002_1_online.pdf).  
*Cité page 81*

- 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 page 55*
- 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 32 et 78*
- Mairesse, Y., de Bohan, A., Frasinski, L. J., Merdji, H., Dinu, L. C., Monchicourt, P., Breger, P., Kovačev, M., Taïeb, R., Carré, B., Muller, H. G., Agostini, P. et Salières, P. (2003). Attosecond Synchronization of High-Harmonic Soft X-rays, *Science*, 302(5650), 1540–1543. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/302/5650/1540>. *Cité pages 32, 71, 75, 76, 77, et 78*
- 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 pages 90, 121, 122, 124, 125, et 126*
- 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 70*
- Moré, J. J., (1978). Moré, J. J. The Levenberg-Marquardt algorithm : Implementation and theory. In Watson, G. A., editor, *Numerical Analysis*, pages 105–116, Berlin, Heidelberg, (1978). Springer Berlin Heidelberg. ISBN 978-3-540-35972-2. *Cité page 106*
- 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 71*
- Ossiander, M., Riemensberger, J., Nepl, 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 72*
- Palatchi, C., Dahlström, J. M., Kheifets, A. S., Ivanov, I. A., Canaday, D. M., Agostini, P. et DiMauro, L. F. (2014). Atomic delay in helium, neon, argon and krypton, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(24), 245003. <https://doi.org/10.1088%2F0953-4075%2F47%2F24%2F245003>. *Cité pages 15 et 72*
- 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 58*
- 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 14, 15, 47, 70, 71, 76, et 96*
- 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 49, 59, 64, 65, 73, 74, 86, 93, et 144*
- 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 23*
- Potvliege, R. M., Meşe, 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 98*

## BIBLIOGRAPHIE

---

- 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 90*
- Remetter, T., Johnsson, P., Mauritsson, J., Varjú, K., Ni, Y., Lépine, F., Gustafsson, E., Kling, M., Khan, J., López-Martens, R., Schafer, K. J., Vrakking, M. J. J. et L'Huillier, A. (2006). Attosecond electron wave packet interferometry, *Nature Physics*, 2(5), 323–326. ISSN 1745-2481. <https://doi.org/10.1038/nphys290>. *Cité page 91*
- 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 12*
- 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 55*
- Sabbar, M., Heuser, S., Boge, R., Lucchini, M., Carette, T., Lindroth, E., Gallmann, L., Cirelli, C. et Keller, U. (2015). Resonance Effects in Photoemission Time Delays, *Phys. Rev. Lett.*, 115, 133001. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.133001>. *Cité pages 72 et 81*
- 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 pages 30 et 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 24*
- 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 page 34*
- 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 17*
- 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 12, 72, et 90*
- Seres, J., Seres, E., Verhoef, A. J., Tempea, G., Strelci, C., Wobrauschek, P., Yakovlev, V., Scrinzi, A., Spielmann, C. et Krausz, F. (2005). Source of coherent kiloelectronvolt X-rays, *Nature*, 433(7026), 596–596. ISSN 1476-4687. <https://doi.org/10.1038/433596a>. *Cité page 23*
- 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 90*
- 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 13*
- 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 41*
- 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 14 et 49*

- Svensson, S., Eriksson, B., Mårtensson, N., Wendin, G. et Gelius, U. (1988). Electron shake-up and correlation satellites and continuum shake-off distributions in X-Ray photoelectron spectra of the rare gas atoms, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 47, 327–384. ISSN 0368-2048. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0368204888850205>.  
*Cité page 13*
- Swoboda, M., Fordell, T., Klünder, K., Dahlström, J. M., Miranda, M., Buth, C., Schafer, K. J., Mauritsson, J., L'Huillier, A. et Gisselbrecht, M. (2010). Phase Measurement of Resonant Two-Photon Ionization in Helium, *Phys. Rev. Lett.*, 104, 103003. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.103003>.  
*Cité pages 82, 90, 91, et 173*
- 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 56*
- Turconi, M., Barreau, L., Busto, D., Isinger, M., Alexandridi, C., Harth, A., Squibb, R. J., Kroon, D., Arnold, C. L., Feifel, R., Gisselbrecht, M., Argenti, L., Martín, F., L'Huillier, A. et Salières, P. (2020). Spin-orbit-resolved spectral phase measurements around a Fano resonance, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 53(18), 184003. <https://doi.org/10.1088%2F1361-6455%2F53%2F18%2F184003>.  
*Cité pages 72 et 102*
- Tzallas, P., Skantzakis, E., Nikolopoulos, L. A. A., Tsakiris, G. D. et Charalambidis, D. (2011). Extreme-ultraviolet pump-probe studies of one-femtosecond-scale electron dynamics, *Nature Physics*, 7(10), 781–784. <https://doi.org/10.1038/nphys2033>.  
*Cité page 14*
- Ullrich, J., Moshhammer, R., Dörner, R., Jagutzki, O., Mergel, V., Schmidt-Böcking, H. et Spielberger, L. (1997). Recoil-ion momentum spectroscopy, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 30(13), 2917–2974. <https://doi.org/10.1088%2F0953-4075%2F30%2F13%2F2917>.  
*Cité page 58*
- 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://dx.doi.org/10.1088/2040-8986/aa8f56>.  
*Cité pages 41, 44, 45, 96, 111, 114, 115, 116, et 128*
- Varjú, K., Mairesse, Y., Carré, B., Gaarde, M. B., Johnsson, P., Kazamias, S., López-Martens, R., Mauritsson, J., Schafer, K. J., Balcou, P., L'huillier, A. et Salières, P. (2005). Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses, *Journal of Modern Optics*, 52(2-3), 379–394. <https://doi.org/10.1080/09500340412331301542>.  
*Cité pages 28 et 176*
- 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 71 et 96*
- 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 92*
- 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 72, 92, et 180*
- 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 53*
- 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 pages 52 et 55*
- 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, 35, et 41*

## BIBLIOGRAPHIE

---

- 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). Spatio-temporal 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 79*
- Wiley, W. C. et McLaren, I. H. (1955). Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, *Review of Scientific Instruments*, 26(12), 1150–1157. <https://doi.org/10.1063/1.1715212>. *Cité pages 56 et 62*
- 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 12*
- Wolf, T. J. A., Holzmeier, F., Wagner, I., Berrah, N., Bostedt, C., Bozek, J., Bucksbaum, P., Coffee, R., Cryan, J., Farrell, J., Feifel, R., Martinez, T. J., McFarland, B., Mucke, M., Nandi, S., Tarantelli, E., Fischer, I. et Gühr, M. (2017). Observing Femtosecond Fragmentation Using Ultrafast X-ray-Induced Auger Spectra, *Applied Sciences*, 7(7). ISSN 2076-3417. <https://www.mdpi.com/2076-3417/7/7/681>. *Cité page 61*
- Zewail, A. H. (1988). Laser Femtochemistry, *Science*, 242(4886), 1645–1653. ISSN 0036-8075. <https://science.sciencemag.org/content/242/4886/1645>. *Cité page 14*