



**HAL**  
open science

# Explosion coulombienne de H<sub>2</sub> induite par une impulsion laser intense sub-10 fs

Sébastien Saugout

► **To cite this version:**

Sébastien Saugout. Explosion coulombienne de H<sub>2</sub> induite par une impulsion laser intense sub-10 fs. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2006. Français. NNT : . tel-00154533

**HAL Id: tel-00154533**

**<https://theses.hal.science/tel-00154533>**

Submitted on 14 Jun 2007

**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.

ORSAY

N° d'ordre : 8513

THÈSE  
*présentée pour l'obtention du grade de*  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS SUD**  
*Spécialité*  
PHYSIQUE MOLÉCULAIRE  
*par*  
**Sébastien SAUGOUT**

**Explosion coulombienne de H<sub>2</sub> induite par une  
impulsion laser intense sub-10 fs**

Soutenue le 5 décembre 2006 devant la commission d'examen composée de

M.	Lamri	ADOUI	<i>Rapporteur</i>
M.	Éric	CHARRON	<i>Membre invité</i>
M.	Christian	CORNAGGIA	<i>Responsable CEA</i>
M.	Alfred	MAQUET	
M.	Christoph	MEIER	<i>Rapporteur</i>
M.	Pierre	PILLET	<i>Président</i>
Mme	Annick	SUZOR-WEINER	<i>Directrice de thèse</i>



*I believe that a scientist looking at  
nonscientific problems is just  
as dumb as the next guy.*  
**Richard Feynman**

## Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur Didier Normand et Madame Cécile Reynaud pour m'avoir successivement accueilli au sein du Service des Photons, Atomes et Molécules au CEA ainsi que Monsieur Philippe Bré-chignac pour son accueil au Laboratoire de Photophysique Moléculaire de l'Université Paris Sud.

Durant ces trois années de thèse, tout ce que j'ai appris, et même plus, provient de Christian Cornaggia, Eric Charron et Annick Suzor-Weiner, que ce soit les expériences, la théorie ou l'enseignement. Leur disponibilité permanente et leur savoir ainsi que leur passion et leur patience a me le transmettre à chaque fois que j'en ai eu besoin ont été des outils indispensables pour ma thèse. Mais plus que cela, je les remercie pour leur gentillesse et leur humanité. Cette relation tissée au fil des années reste pour moi ce que je retiens de plus important pendant cette période.

Je remercie également Messieurs Lamri Adoui et Christoph Meier d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit. Leur intérêt pour mon travail a été sincère et j'ai beaucoup apprécié les discussions que nous avons eu à ce sujet.

J'adresse également un grand remerciement à Messieurs Alfred Maquet et Pierre Pillet, qui ont consacré du temps à mon travail et ont accepté avec beaucoup de gentillesse de participer à mon jury de thèse.

Bien sûr, l'ambiance de travail dans un laboratoire est un point essentiel pour le bon déroulement d'une thèse. Je souhaite donc remercier tous ceux qui y ont contribué et présenter mes excuses à tous ceux que je vais forcément oublier.

Je vais commencer par les «jeunes». Je remercie les thésards du PPM, Naceur Gaaloul, Catherine Lefebvre, Ines Urdaneta, François Dion et Valéry Nana Ngassam pour toutes les discussions, les encouragements réciproques et les conseils du quotidien de thésard.

J'envoie aussi ces remerciements à mes plus proches «cousins» sous le haut patronnage de Christian au CEA, Elisa Baldit, Nicolas Siscard et Paul Richard et aux autres «djeunss» du SPAM, Marina Servol, Yann Mairesse, Willem Boutu, Cédric Thauray, Gilles Doumy, Hélise Stabile, Marco de Grazia, Anna Lévy, Fabrice Réau et Stéphane Paradowsky qui ont contribué quotidiennement à me donner envie d'aller au labo le matin.

J'aimerais aussi faire part du respect que j'ai pour tous les permanents du SPAM et du PPM pour différentes et nombreuses raisons. Ils ont en commun des qualités scientifiques indéniables et une passion pour les Sciences qu'ils savent faire partager. Je remercie donc Pascal Monot (pour ses connaissances derrière le joyeux luron), Pascal D'Oliveira, Fabien Quéré et Patrick Monchi-

court pour nos précieuses discussions, Bertrand Carré (de m'avoir accueilli dans le groupe au SPAM), Pascal Salières (pour s'être occupé des séminaires «Jeune Chercheur»), Michel Bougeard, Eric Caprin, Maurice Raoult (en espérant que sa fille réussisse à LLG), George Raseev (ne te laisse pas faire par Eric), Hervé le Rouzo, Osman Atabek (pour son accueil au sein du groupe au PPM et entre autres pour les précieuses et pertinentes remarques pour ma soutenance), Arne Keller,...

Je veux aussi remercier Patrick de Pujol pour son aide sur la transformée de Fourier et Jacqueline Bandura et Véronique Géreczy pour leur aide dans les démarches administratives

Je veux dire un énorme MERCI à tous mes amis qui m'ont supporté et aidé pendant ces trois années : la bande des «thésards», Elie Chachoua, El Houcine Oubensaid, Romain Hacquart ; les anciens du DEA M.I.P., Thibault Frisson, Nidhal Kahlaoui, Hassen Jenhani, Franco Michel Sendis et tous les autres ; Benjamin Sebag, Nikolas Polowski, Julien Kleefeld, Eric Périssé... (j'ai dépensé mon stock de points de suspension pour au moins 18 mois!).

Et surtout mes parents sans qui ma vie aurait été inexistante (ou bien différente si on croit en la réincarnation!), qui m'ont toujours soutenu dans mes rêves de gamin, que ce soit pour devenir ingénieur en aéronautique, astrophysicien ou moléculiste.

Enfin, il me reste Sophie, que, malheureusement pour elle, j'ai rencontrée juste en début de thèse. Elle a donc été obligée de supporter les explosions coulombiennes de molécules tout au long de ces trois années. Et comme, forcément, je choisissais le soir (tard, de préférence) pour lui raconter ma thèse, ses nuits ont souvent été bercées par des lasers femtoscondes. De plus, je ne peux compter les multiples répétitions à entendre la même chose à longueur de journée. Bref, il lui a fallu un incommensurable courage et un océan d'affection pour me supporter. Je les lui retourne au centuple, espérant que cela puisse constituer un début de commencement de remerciement et lui montrer tout ce que je ressens pour elle.

ありがとうございました



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Historique et état de l'art . . . . .	1
1.2	Objectifs de la thèse . . . . .	3
1.3	Principaux mécanismes d'ionisation double . . . . .	4
1.4	Annnonce du plan . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Modèle théorique</b>	<b>11</b>
2.1	Introduction . . . . .	11
2.2	Le système moléculaire et le champ laser . . . . .	13
2.2.1	Équation de Schrödinger dépendant du temps . . . . .	13
2.2.2	Fonction d'onde initiale . . . . .	18
2.2.3	Propagation temporelle . . . . .	22
2.3	Analyse des processus d'ionisation . . . . .	22
2.3.1	Probabilités d'ionisation . . . . .	23
2.3.2	Spectres d'énergie cinétique des protons . . . . .	26
2.3.3	Dynamique nucléaire . . . . .	28
2.3.4	Dynamique électronique . . . . .	28
2.4	Validation et discussion du modèle . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Dispositif expérimental</b>	<b>33</b>
3.1	Introduction . . . . .	33
3.2	Source laser kHz à amplification à dérive de fréquence . . . . .	33
3.2.1	Oscillateur . . . . .	35
3.2.2	Étireur et compresseur . . . . .	36
3.2.3	Amplificateur régénératif . . . . .	37
3.3	Réduction de la durée de l'impulsion . . . . .	38
3.3.1	Automodulation de phase . . . . .	40
3.3.2	Dispersion de temps de groupe . . . . .	41
3.3.3	Post-compression . . . . .	42
3.4	Outils de diagnostic laser . . . . .	42
3.4.1	Profil spectral . . . . .	42



3.4.2	Caractéristiques spatiales . . . . .	43
3.4.3	Autocorrélation interférométrique . . . . .	45
3.5	Détection d'ions . . . . .	47
3.5.1	Spectromètre de masse à temps de vol . . . . .	48
3.5.2	Méthode de covariance . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Effet de la durée d'impulsion</b>	<b>57</b>
4.1	Introduction . . . . .	57
4.2	Effet de la durée d'impulsion . . . . .	59
4.3	Optimisation expérimentale . . . . .	64
4.4	Étude théorique de la dynamique temporelle . . . . .	66
4.5	Influence de la phase absolue . . . . .	74
4.6	Conclusion . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Effet de l'éclairement laser</b>	<b>79</b>
5.1	Introduction . . . . .	79
5.2	Étude à 10 fs . . . . .	79
5.3	Étude à 4 cycles optiques . . . . .	86
5.4	Conclusion . . . . .	91
<b>6</b>	<b>Sensibilité de H<sub>2</sub> à un piédestal</b>	<b>93</b>
6.1	Introduction . . . . .	93
6.2	Résultats expérimentaux . . . . .	93
6.2.1	Expérience à une impulsion . . . . .	93
6.2.2	Expérience de type «pompe-sonde» . . . . .	94
6.3	Résultats théoriques . . . . .	97
6.3.1	Spectres d'énergie cinétique . . . . .	97
6.3.2	Analyse temporelle . . . . .	99
6.4	Conclusion . . . . .	105
<b>7</b>	<b>Mécanismes d'ionisation double</b>	<b>107</b>
7.1	Introduction . . . . .	107
7.2	Mise en évidence des différents mécanismes . . . . .	109
7.2.1	Ionisation double directe . . . . .	109
7.2.2	Mécanisme de recollision . . . . .	114
7.3	Mise en évidence expérimentale . . . . .	123
7.4	Conclusion . . . . .	126
<b>8</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>127</b>
8.1	Synthèse des résultats obtenus . . . . .	127
8.2	Perspectives . . . . .	129

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Historique et état de l'art

L'observation résolue en temps des phénomènes physiques permet de mieux comprendre leur dynamique. Depuis la décomposition du galop d'un cheval à la fin du XIXe siècle par E. Muybridge [1], l'amélioration des techniques a permis d'observer des phénomènes de plus en plus rapides. Actuellement, les lasers impulsionnels sont les sondes parmi les plus rapides permettant l'étude temporelle directe de la dynamique des phénomènes physiques ultrarapides.

L'étude des états transitoires des réactions chimiques a d'ailleurs été pleinement reconnue en 1999 par l'attribution à A. Zewail du prix Nobel de chimie [2]. Ses travaux se basent sur des techniques de spectroscopie femtoseconde rendues possibles grâce aux durées toujours plus courtes des impulsions laser. La figure 1.1 illustre ainsi la décroissance exponentielle de la durée des impulsions laser depuis les années 1960 jusqu'à nos jours.

Ces durées ultracourtes permettent, avec relativement peu d'énergie, d'obtenir une impulsion laser de grande puissance. La focalisation de cette impulsion sur une petite surface permet de générer un éclaircissement intense. Cet éclaircissement est associé à un champ électrique dont l'amplitude n'est alors plus négligeable devant celle du champ coulombien régnant, par exemple, au sein d'un édifice atomique ou moléculaire. Ce champ laser peut être à l'origine de phénomènes physiques non linéaires qui nous intéressent dans ce travail tels que l'ionisation multiphotonique pour laquelle la densité de photons est si importante qu'une ionisation peut être réalisée avec des photons d'énergie plus petite que le potentiel d'ionisation correspondant. Après la découverte des processus multiphotoniques dans le domaine des radiofréquences, l'apparition des lasers au début des années 1960 a ouvert la voie à l'étude des effets

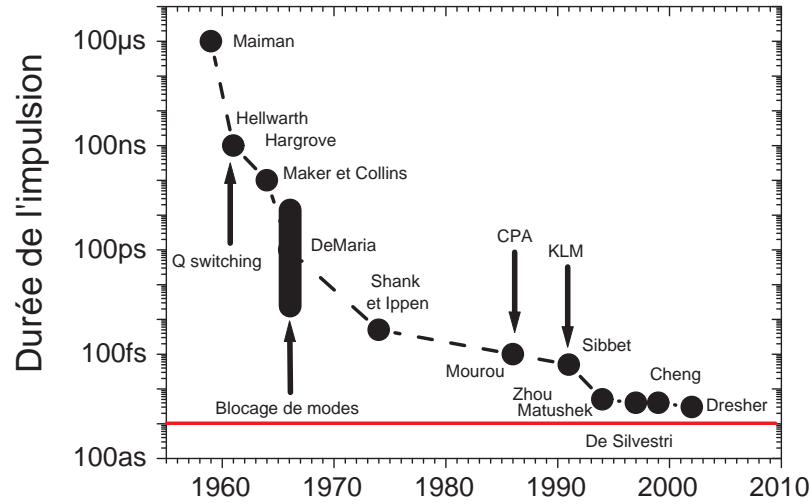


FIG. 1.1 – Évolution de la durée des impulsions laser en fonction du temps [3].

non linéaires dans le domaine optique.

Une des techniques ayant contribué à la réduction des durées des impulsions laser est la technique de propagation de l'impulsion dans une fibre creuse remplie de gaz inerte [4, 5]. Lors de cette propagation, la fibre sert de guide d'onde et l'interaction entre l'impulsion laser intense et le gaz donne lieu à l'automodulation de phase, engendrant la création de nouvelles fréquences dans le profil spectral de l'impulsion. L'élargissement du spectre permet d'obtenir une impulsion de plus courte durée après la remise en phase des différentes composantes spectrales.

Dans le domaine du proche infrarouge (800 nm), Schenkel et coll. ont récemment produit des impulsions de 3,8 fs de durée avec cette technique [6]. Une revue récente des travaux sur la génération d'impulsions laser intenses de quelques cycles optiques et sur leurs applications peut être trouvée à la référence [7]. Ces impulsions permettent l'étude des réponses atomique et moléculaire en champ laser intense. Par exemple, les équipes de A. D. Bandrauk et P. B. Corkum ont étudié la dynamique de paquets d'ondes électroniques formés par les champs laser intenses dans le but de sonder les mouvements nucléaires, qui donnent alors naissance à une «horloge moléculaire» [8]. Les impulsions laser intenses ont également été utilisées pour l'étude de l'ionisa-

tion double de molécules [9, 10]. Les recherches dans ce domaine mettent aussi en jeu des expériences de type «pompe-sonde» afin d'étudier la dynamique des systèmes atomiques ou moléculaires à l'échelle de la femtoseconde [11].

Du point de vue de la théorie de l'interaction entre une impulsion laser intense et un atome ou une molécule, les premiers modèles, qui utilisaient la théorie des perturbations [12], ont permis de mieux comprendre les phénomènes multiphotoniques pour des éclairagements laser inférieurs à  $10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ .

Pour des éclairagements plus importants, l'utilisation d'une théorie non perturbative est devenue nécessaire. La résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps s'est dès lors imposée. Dans un premier temps et pour traiter des processus d'ionisations séquentielles, les modèles à un électron actif [13, 14] ont été suffisants. Dans ces modèles, le système physique considéré est constitué d'un noyau, dans le cas atomique, ou de deux noyaux, dans celui d'une molécule diatomique, dont la charge totale est une fois positive et d'un seul électron.

Mais, plus tard, apparut une divergence entre les résultats expérimentaux et théoriques [15]. Le modèle à un électron actif n'était plus en mesure de reproduire et d'expliquer les résultats expérimentaux. En effet, des processus mettant en jeu une ionisation double dans laquelle l'éjection des deux électrons est corrélée avaient été mis en évidence. Dans ces conditions, ce processus d'ionisation double non séquentielle devait être pris en compte dans le cadre d'un modèle à deux électrons actifs [16, 17]. Des études similaires ont montré que cet effet existe aussi dans le cas moléculaire [9, 18].

## 1.2 Objectifs de la thèse

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique et expérimentale de l'interaction entre  $\text{H}_2$  et une impulsion laser intense de durée inférieure ou égale à 10 fs. L'éclairage utilisé est suffisant pour provoquer l'ionisation double moléculaire, laissant les deux protons s'écarter l'un de l'autre par répulsion coulombienne. Ce mécanisme est appelé «explosion coulombienne» et met en jeu les dynamiques électronique et nucléaire. Le travail exposé dans ce manuscrit étudie l'influence de différents paramètres laser sur ces dynamiques et leurs corrélations.

Bien que cette molécule, ainsi que l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$ , ait fait l'objet de nombreuses études en champ laser intense, son interaction avec des impulsions laser intenses et d'une durée de quelques cycles optiques n'est possible, expérimentalement, que depuis quelques années.

Les forts éclairagements laser ont permis de découvrir de nouveaux effets physiques comme le relâchement de la liaison [19, 20, 21], la dissociation

au-dessus du seuil [19, 22], le piégeage vibrationnel [23, 24] ou l'ionisation augmentée par résonance de charge [25, 26, 27]. De plus,  $\text{H}_2$  est une molécule neutre très légère. Par conséquent, sa réponse au champ laser est extrêmement rapide, ce qui peut permettre de calibrer, au moins qualitativement, la durée des impulsions par mesure de l'énergie des fragments issus de l'explosion coulombienne.

La modélisation de cette molécule par la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps est réalisable car la molécule  $\text{H}_2$  n'est composée que de deux protons et deux électrons. En effet, la propagation temporelle de la fonction d'onde électronucléaire de  $\text{H}_2$  sur trois dimensions spatiales, telle qu'elle a été effectuée dans ce travail, demande des ressources informatiques importantes mais non hors de portée actuellement.

Les impulsions laser de durée inférieure à 10 fs permettent de sonder les vibrations de  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2^+$  puisque cette durée est comparable aux périodes de vibration de ces deux molécules, respectivement de 7,5 et 14,3 fs. La réduction de la durée des impulsions permet donc de mieux résoudre temporellement la dynamique de l'explosion coulombienne. Par analogie avec les photographies de Muybridge, réduire la durée des impulsions permet donc de décomposer avec plus de précision la dynamique des processus ultrarapides.

### 1.3 Principaux mécanismes d'ionisation double

Les résultats décrits dans ce manuscrit, tant expérimentaux que théoriques, se présentent essentiellement sous forme de spectres d'énergie cinétique des protons. Lorsque les deux électrons de la molécule  $\text{H}_2$  sont éjectés, l'énergie potentielle du système est alors purement coulombienne puisque l'état  $\text{H}^+ + \text{H}^+$  n'est, par définition, constitué que de deux protons. Une relation simple et directe associe donc la distance internucléaire  $R$  à laquelle se produit l'explosion avec l'énergie cinétique finale des fragments :  $E = 1/R$ , en unités atomiques.

Par opposition, la dissociation de l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$  est plus complexe. Une multitude d'états dissociatifs peut donner lieu à la formation de  $\text{H}^+ + \text{H}$ , et une relation aussi simple n'existe pas pour cette voie de fragmentation. Sur ce point, l'explosion coulombienne est donc plus facilement interprétable.

La figure 1.2 présente différents mécanismes d'ionisation double possibles de la molécule  $\text{H}_2$ . Les courbes de potentiel de l'état fondamental de  $\text{H}_2$ , de l'état fondamental et du premier état excité de  $\text{H}_2^+$  ainsi que la courbe de potentiel purement répulsive de  $\text{H}^+ + \text{H}^+$  y sont représentées en fonction de la distance internucléaire  $R$ . Sur la partie droite de cette figure, les distributions d'énergie cinétique des deux protons correspondant à ces différents

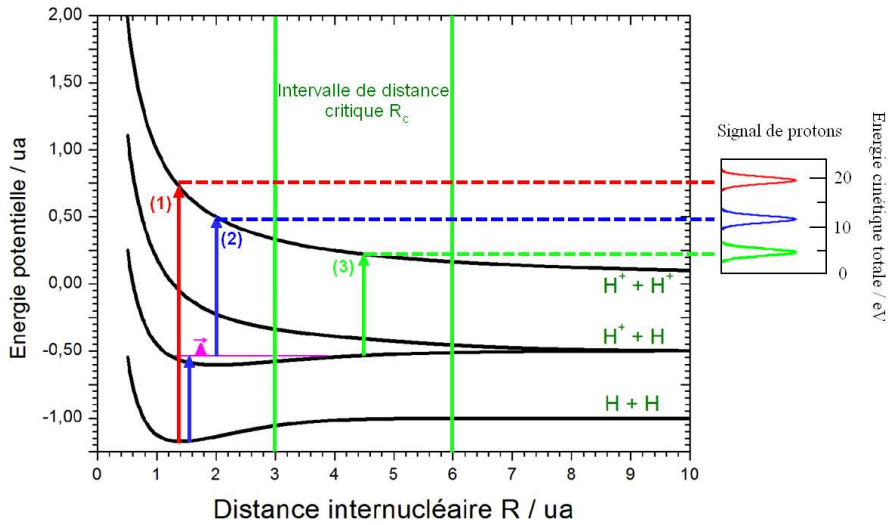


FIG. 1.2 – Représentation schématique des différents mécanismes d'ionisation double de la molécule  $H_2$ . La flèche numéro 1) représente l'ionisation double directe, les flèches numéro 2) illustre l'ionisation double séquentielle et la flèche numéro 3) symbolise l'ionisation augmentée par résonance de charge.

mécanismes apparaissent.

Lors de l'interaction entre une impulsion laser ultracourte intense et la molécule de dihydrogène, l'ionisation double peut se produire par au moins quatre mécanismes différents :

- **Ionisation double directe**

Sur la figure 1.2, le premier mécanisme, l'ionisation double directe, est symbolisé par la flèche rouge numéro 1 qui représente schématiquement l'absorption d'au moins 30 photons d'énergie 1,55 eV (correspondant à une radiation de longueur d'onde  $\lambda = 800$  nm) dans le cadre d'une transition multiphotonique verticale. L'explosion coulombienne se fait ici à la distance internucléaire d'équilibre  $R_e \simeq 1,4$  u.a. et donne un spectre d'énergie centré autour d'une énergie cinétique de 9,7 eV par proton. Cette ionisation est le cas extrême de l'ionisation double non séquentielle et l'éjection des électrons est alors instantanée.

- **Ionisation double induite par recollision**

L'ionisation double induite par le mécanisme de «recollision» [28] est le deuxième mécanisme. Lorsque le champ laser est suffisamment intense, le potentiel ressenti par les électrons est modifié, laissant la possibilité à un électron d'atteindre le continuum par ionisation tunnel. L'électron y est alors accéléré par le champ et, lorsque, un demi-cycle plus tard, celui-ci pointe dans

la direction opposée, l'électron retourne vers les noyaux. L'ionisation double peut se produire au cours de la collision qui en découle du fait du terme de répulsion entre les deux électrons. Les spectres d'énergie engendrés par cette ionisation double seront décalés vers des énergies plus faibles par rapport à celles de l'ionisation double directe. L'éjection des deux électrons n'est effectivement plus instantanée et l'affaiblissement de la liaison chimique résultant de l'excitation du premier électron conduit naturellement à une augmentation de la distance internucléaire dans ce laps de temps.

#### • Ionisation double séquentielle

L'ionisation double peut également se produire selon un troisième mécanisme, de manière séquentielle, comme le montre les flèches numéro 2 de la figure 1.2. Lorsque la molécule est ionisée une première fois, l'affaiblissement de la liaison chimique qui en résulte tend là aussi à écarter les deux noyaux l'un de l'autre. En effet, le laps de temps qui s'écoule entre les deux ionisations permet à l'ion moléculaire, créé à la distance internucléaire d'équilibre de  $\text{H}_2$   $R_e \simeq 1,4$  u.a., de s'étirer jusqu'à sa propre distance d'équilibre à  $R \simeq 2$  u.a.. Cette ionisation double donne donc naissance à des spectres d'énergie centrés autour d'une énergie cinétique moins élevée.

#### • Ionisation double augmentée par résonance de charge

Il existe également un quatrième mécanisme d'ionisation double, basé sur un effet spécifiquement moléculaire, qui a été particulièrement étudié dans le cas des molécules diatomiques. Lorsque la distance internucléaire atteint un certain intervalle centré autour d'une distance critique  $R_c$ , l'ionisation est augmentée de plusieurs ordres de grandeur. Cette ionisation augmentée est due à une résonance de charge, d'où son nom anglais «Charge Resonance Enhanced Ionization» ou CREI [29].

L'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$  permet d'expliquer simplement l'effet CREI. La partie (a) de la figure 1.3 représente les courbes de potentiel des deux premiers états électroniques de cet ion moléculaire. Ces états correspondent aux configurations électroniques  $1s\sigma_g$  et  $2p\sigma_u$ . Ces potentiels présentent une différence d'énergie qui diminue avec la distance internucléaire pour donner, asymptotiquement, la même voie de fragmentation  $\text{H}^+ + \text{H}$ . Pour une distance  $R$  fixée, le potentiel coulombien ressenti par l'électron le long de l'axe internucléaire se présente sous la forme d'un double puits de potentiel, illustré sur la partie (b) de la figure. Les états  $1s\sigma_g$  et  $2p\sigma_u$  sont, respectivement, l'état occupé de plus haute énergie (HOMO) et l'état inoccupé de plus basse énergie (LUMO). Par conséquent, ce sont essentiellement ces deux états qui auront un rôle dans l'interaction avec le champ laser. Dans l'approximation la plus simple, qui est celle de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques

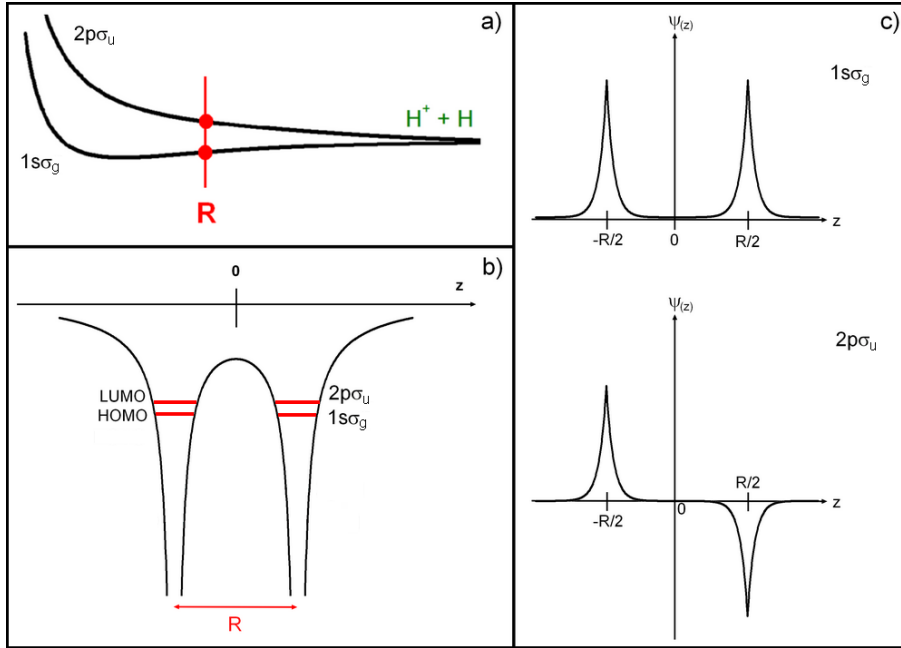


FIG. 1.3 – a) Courbes de potentiel de l'état fondamental et du premier état excité de  $H_2^+$ . b) Représentation schématique du potentiel coulombien d'interaction électron-noyaux. Les niveaux  $1s\sigma_g$  et  $2p\sigma_u$  sont indiqués schématiquement sur le graphique. c) Fonctions d'onde électroniques associées à l'état fondamental et au premier état excité de  $H_2^+$ .

(LCAO), leurs fonctions d'onde sont de la forme

$$\begin{aligned}\phi_{1s\sigma_g} &\simeq \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(z - R/2) + \phi_{1s}(z + R/2)] \\ \phi_{2p\sigma_u} &\simeq \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(z - R/2) - \phi_{1s}(z + R/2)],\end{aligned}\quad (1.1)$$

où  $\phi_{1s}$  est la fonction d'onde associée à l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

Lorsque le champ laser entre en interaction avec l'ion moléculaire, un couplage entre ces deux états s'opère. Ce couplage crée un paquet d'ondes résultant de la superposition cohérente des fonctions d'onde  $\phi_{1s\sigma_g}$  et  $\phi_{2p\sigma_u}$ . Cette superposition peut alors donner naissance aux deux états  $\phi_-$  et  $\phi_+$



suivants :

$$\begin{aligned}\phi_- &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1s\sigma_g} - \phi_{2p\sigma_u}) \simeq \phi_{1s}(z + R/2) \\ \phi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1s\sigma_g} + \phi_{2p\sigma_u}) \simeq \phi_{1s}(z - R/2).\end{aligned}\quad (1.2)$$

L'état  $\phi_-$  est centré autour du noyau situé en  $z = -R/2$  et l'état  $\phi_+$  est localisé autour de l'autre noyau. Les états  $\phi_+$  et  $\phi_-$  ne sont bien sûr pas des états stationnaires, et si l'interaction avec le champ laser conduit à un certain instant  $t$  à la formation du paquet d'ondes  $\phi_-$ , celui-ci évoluera naturellement vers l'état  $\phi_+$  en un temps  $\Delta t = \hbar\pi/(E_{2p\sigma_u} - E_{1s\sigma_g}) \simeq 200$  à  $800$  as en fonction de la distance internucléaire. L'électron «saute» ici périodiquement d'un proton à l'autre : c'est le phénomène de résonance de charge.

La figure 1.4 représente le terme d'interaction électron-noyaux modifié par le champ laser. On observe un abaissement de la barrière de potentiel qui permet ainsi l'ionisation de l'ion moléculaire.

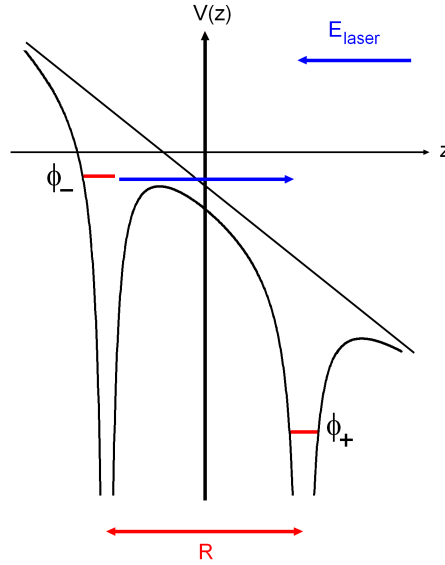


FIG. 1.4 – Potentiel coulombien habillé par le champ laser [29]. La flèche bleue représente l'ionisation par résonance de charge.

Pour une certaine gamme en distance internucléaire située autour de la distance critique  $R_c = 5$  u.a., l'énergie de l'état  $\phi_-$  passe au-dessus de la barrière de potentiel s'opposant à l'ionisation [29]. Celle-ci est donc grandement facilitée autour de cette distance internucléaire critique. Lorsque la distance

$R$  est plus petite que  $R_c$ , l'état  $\phi_-$  est à nouveau piégé dans son puits de potentiel et l'ionisation augmentée ne se produit pas. Lorsque la distance  $R$  est plus grande, la configuration se rapproche d'une configuration atomique et l'ionisation n'est à nouveau pas augmentée. Pour l'ion  $\text{H}_2^+$ , cet intervalle se situe au-delà de la région de l'ionisation double séquentielle et produit des spectres d'énergie centrés autour d'une énergie cinétique plus basse, comme le montre la flèche numéro 3 de la figure 1.2.

## 1.4 Annonce du plan

Le **chapitre 2** présente le modèle théorique. La fonction d'onde électronucléaire initiale est calculée grâce à la méthode de propagation dans le temps imaginaire, puis propagée temporellement en utilisant un opérateur dit «fractionné». Trois dimensions spatiales sont prises en compte, la distance internucléaire et les coordonnées unidimensionnelles de chacun des électrons. Elles sont traitées de façon quantique. Une description des outils utilisés pour analyser les dynamiques électronique et nucléaire est également donnée dans ce chapitre.

Le **chapitre 3** est dédié au dispositif expérimental. Tout d'abord, une description de la source laser à 40 fs permet d'introduire la technique d'amplification à dérive de fréquence pour laquelle sont nécessaires un étireur, au moins un étage d'amplification et un compresseur. La réduction de la durée de l'impulsion est réalisée grâce à l'élargissement spectral lors de la propagation de cette impulsion dans une fibre creuse remplie d'argon. Des durées d'impulsion de l'ordre de 10 fs ont ainsi pu être obtenues. Les effets physiques non linéaires permettant cet élargissement sont présentés dans ce chapitre. Enfin, les outils de diagnostic laser et de détection des ions sont décrits.

L'influence de la durée des impulsions sur la dynamique nucléaire de  $\text{H}_2$  est étudiée dans le **chapitre 4**. Cette influence est d'abord mise en évidence grâce aux résultats théoriques et expérimentaux pour des impulsions d'une durée totale de 1 à 40 cycles optiques, correspondant à des largeurs à mi-hauteur en éclairissement de 1 à 40 fs. Puis, une analyse de la dynamique nucléaire au cours de l'interaction est effectuée avec des impulsions de 1 et 10 cycles optiques. Ensuite, il est montré que la sensibilité de  $\text{H}_2$  permet de modifier les paramètres expérimentaux de façon à diminuer la durée de l'impulsion. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'influence de la phase absolue sur les spectres d'énergie cinétique de protons.

Le **chapitre 5** étudie l'influence de l'éclairissement sur la dynamique de l'explosion coulombienne. Une comparaison est faite entre les spectres expérimentaux et théoriques en fonction de l'éclairissement laser, entre  $10^{14}$  et

$8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Les outils théoriques permettent ensuite de comparer les différentes dynamiques induites dans cette gamme d'éclairement. Enfin, pour des impulsions laser de 4 cycles optiques de durée totale, deux régimes différents d'explosion coulombienne sont mis en évidence.

Le **chapitre 6** montre expérimentalement et théoriquement que la forme temporelle de l'impulsion laser affecte les spectres d'énergie. Une explication basée sur l'effet CREI est donnée et les différentes voies de fragmentation sont mises en évidence grâce à l'étude théorique de la dynamique électronucléaire.

Le dernier chapitre de résultats, le **chapitre 7**, analyse plus en détail les différents mécanismes menant à l'ionisation double de la molécule  $\text{H}_2$ . Ainsi, l'ionisation double directe est mise en évidence, puis le mécanisme de recollision est étudié de façon théorique et expérimentale.

Enfin, le **chapitre 8** fait une synthèse des résultats présentés dans ce manuscrit et offre quelques perspectives expérimentales et théoriques.

# Chapitre 2

## Modèle théorique

### 2.1 Introduction

Bien que  $H_2$  soit la molécule neutre la plus simple, de son interaction avec une impulsion laser intense naissent différents phénomènes physiques, comme l'ionisation par effet tunnel [30] ou l'ionisation augmentée par résonance de charges [29], qui rendent l'étude de cette interaction très intéressante. Expérimentalement, les observables accessibles comme le taux d'ionisation ou les spectres d'énergie des protons, sont mesurées en fin d'impulsion et ne permettent pas d'observer cette interaction au cours du temps. Ainsi, le modèle théorique ouvre-t-il la voie à l'analyse de la dynamique électronique ultrarapide à l'échelle attoseconde jusqu'à présent inaccessible à l'expérience. En outre, par définition, la modélisation de l'impulsion laser permet de manipuler les paramètres laser tels que la forme temporelle et la phase absolue afin d'en déduire leur influence sur la réponse moléculaire.

Du point de vue de la modélisation, l'étude théorique complète, électronique et nucléaire, de  $H_2$  en champ laser intense n'est pas encore accessible avec les techniques et les moyens informatiques actuels. En effet, afin de garder des temps de calcul raisonnables, des approximations doivent être faites. Ainsi, comme il sera expliqué plus en détail dans le paragraphe suivant, le modèle théorique utilisé dans ce travail est basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste dépendant du temps. Si, dans l'absolu, cette méthode contient toute l'information sur le système, il a été nécessaire, dans le cadre des approximations choisies, de limiter la distance internucléaire et les coordonnées de chaque électron à une dimension spatiale. Ce modèle non perturbatif à deux électrons actifs présente par ailleurs l'avantage d'aller au-delà de la simple approximation de Born-Oppenheimer.

Différents modèles existent comme le modèle de Hartree-Fock [31, 32], où

chaque électron est indépendant, ou ses extensions. Ces dernières prennent en compte la dépendance en temps ou la corrélation entre les électrons [33, 34]. Certains modèles ont été développés pour obtenir les spectres d'énergie d'électrons issus de l'ionisation multiphotonique de petites molécules en combinant le modèle de Hartree-Fock et la propagation temporelle par la méthode de l'opérateur fractionné [35]. La théorie de la fonctionnelle de la densité [36] a montré, dans sa version dépendant du temps, qu'elle pouvait être utile dans le calcul de la réponse électronique d'un agrégat atomique soumis à un champ laser intense [37], mais qu'elle rencontrait également parfois d'importantes difficultés à fort éclaircissement [38].

Plus récemment, Boisbourdain et coll. [39] ont développé un modèle appelé Crapola [40]. Il s'agit d'un modèle semi-classique dans lequel la dynamique électronique est traitée quantiquement, tandis que la distance internucléaire est traitée de façon classique. Ils ont ainsi pu étudier l'explosion coulombienne et l'ionisation double non séquentielle. Cependant, le traitement quantique de la distance internucléaire permet de reproduire avec une plus grande fidélité la dynamique du paquet d'ondes nucléaire et de pouvoir calculer directement les distributions d'énergie cinétique des protons.

Le modèle développé récemment par l'équipe de A. Becker [41] pour les atomes a permis de modéliser les électrons au-delà d'une seule dimension spatiale. Cependant, étendre ce modèle aux molécules demanderait énormément de ressources de calcul si la distance internucléaire devait être traitée de façon quantique. Un compromis doit donc être trouvé de par les limitations techniques actuelles.

Ce chapitre présente tout d'abord le système moléculaire et le champ laser avec l'équation de Schrödinger dépendant du temps ainsi que l'opérateur hamiltonien utilisé. L'introduction de la méthode de propagation dans le temps imaginaire permettra de montrer de quelle façon est obtenue la fonction d'onde initiale. Puis, il sera montré comment la méthode du «Split operator», ou opérateur fractionné, permet de propager cette fonction d'onde dans le temps.

Les différents outils d'analyse sont ensuite décrits. Tout d'abord, la probabilité d'ionisation en fonction du temps est présentée ainsi que le spectre d'énergie cinétique des protons, afin de pouvoir comparer les résultats théoriques et expérimentaux. Les dynamiques nucléaire et électronique sont accessibles dans ce modèle par l'analyse des probabilités de présence calculées à partir de la fonction d'onde en fonction, respectivement, de la distance internucléaire et du temps, et des coordonnées des électrons.

## 2.2 Le système moléculaire et le champ laser

### 2.2.1 Équation de Schrödinger dépendant du temps

Le modèle théorique repose sur la propagation temporelle de la fonction d'onde électronucléaire de la molécule  $H_2$  par la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Les limites techniques actuelles contraignent à utiliser certaines approximations dans le modèle. Tout d'abord, la rotation de la molécule n'est pas prise en compte. En effet, l'impulsion laser la plus longue utilisée dans les calculs a une durée de 12 fs en largeur à mi-hauteur en éclairage. Durant ce laps de temps, la rotation moléculaire peut être considérée comme «gelée» car les périodes de rotation de  $H_2$  et de  $H_2^+$  sont, respectivement, 270 et 550 fs. Par contre, la durée des impulsions est alors de l'ordre des périodes de vibration de  $H_2$  et  $H_2^+$ , qui sont respectivement 7,5 et 14,3 fs.

Dans le modèle, trois variables sont utilisées et chacune est traitée de façon quantique. Le référentiel utilisé étant celui du centre de masse de la molécule, la première variable est la distance internucléaire  $R$  entre les deux noyaux. Chacun des deux électrons indiscernables est modélisé sur une seule dimension spatiale, coordonnées nommées  $z_1$  pour un électron et  $z_2$  pour l'autre. Cette approche unidimensionnelle dans le domaine spatial, illustrée sur la figure 2.1 par le système moléculaire utilisé dans ce modèle, ne permet de modéliser un champ laser que polarisé linéairement.

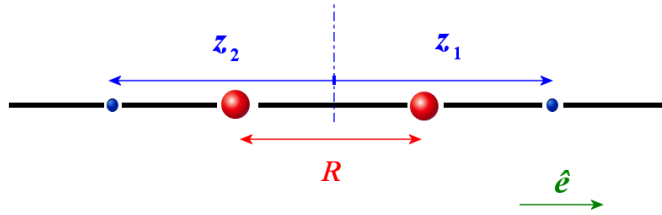


FIG. 2.1 – Schéma de la molécule  $H_2$  sur lequel sont représentés les axes confondus de la distance internucléaire  $R$  et des coordonnées de chacun des deux électrons  $z_1$  et  $z_2$ .

Le système obéit donc à l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(R, z_1, z_2, t)}{\partial t} = \hat{H}(R, z_1, z_2, t) \psi(R, z_1, z_2, t), \quad (2.1)$$

où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien. Sauf mention contraire, les unités atomiques seront utilisées dans le reste de ce manuscrit. Dans ces unités, la constante de Planck réduite  $\hbar$ , la masse  $m_e$  et la charge  $e$  de l'électron, le rayon de Bohr  $a_0$  ainsi que l'expression  $1/4\pi\epsilon_0$  valent 1. L'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  peut se décomposer en une partie cinétique et une partie potentielle et s'écrire

$$\hat{H}(R, z_1, z_2, t) = \hat{H}_{cin}(R, z_1, z_2) + \hat{H}_{pot}(R, z_1, z_2, t) \quad (2.2)$$

où

$$\hat{H}_{cin}(R, z_1, z_2) = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right). \quad (2.3)$$

La masse réduite  $\mu$  est donnée par

$$\mu \simeq \frac{m_p}{2}, \quad (2.4)$$

où  $m_p$  est la masse du proton. Par ailleurs, la partie potentielle s'écrit

$$\hat{H}_{pot} = V_c(R, z_1, z_2) + V_{int}(z_1, z_2, t), \quad (2.5)$$

avec le potentiel coulombien  $V_c(R, z_1, z_2)$  et le potentiel d'interaction radiative  $V_{int}(z_1, z_2, t)$  dont les descriptions sont données ci-dessous.

### Potentiel coulombien

Le potentiel coulombien décrit les interactions électrostatiques entre les deux noyaux, entre les deux électrons ainsi qu'entre les électrons et les noyaux. Afin d'éviter les singularités quand les coordonnées de l'un ou l'autre des électrons tend vers  $R/2$  ou  $-R/2$ , ou encore quand  $z_1 = z_2$ , des paramètres d'écrantage  $a_{eN}(R)$  et  $a_{ee}(R)$  ont été introduits. Le premier est associé à l'interaction entre les électrons et les noyaux, le deuxième à l'interaction entre les électrons. Ce potentiel coulombien adouci, dit «Soft Coulomb», suit alors la formule

$$\begin{aligned} V_c(R, z_1, z_2) &= +\frac{1}{R} \\ &- \sum_{i=1}^2 \left( \frac{1}{\sqrt{(z_i - R/2)^2 + a_{eN}^2(R)}} + \frac{1}{\sqrt{(z_i + R/2)^2 + a_{eN}^2(R)}} \right) \\ &+ \frac{1}{\sqrt{(z_1 - z_2)^2 + a_{ee}^2(R)}}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Ce type de potentiel a été introduit par J. H. Eberly et coll. [42] dans des travaux sur l'ionisation au-dessus du seuil avec un atome modèle. Ce

modèle a été fréquemment repris pour des études moléculaires [43] en utilisant des paramètres d'adoucissement indépendants de  $R$ . Dans cette étude, une dépendance en  $R$  est introduite. Cela a permis d'ajuster ces paramètres afin de reproduire les courbes de potentiel des états électroniques fondamentaux de la molécule  $H_2$  et de l'ion moléculaire  $H_2^+$  (voir figure 2.2).

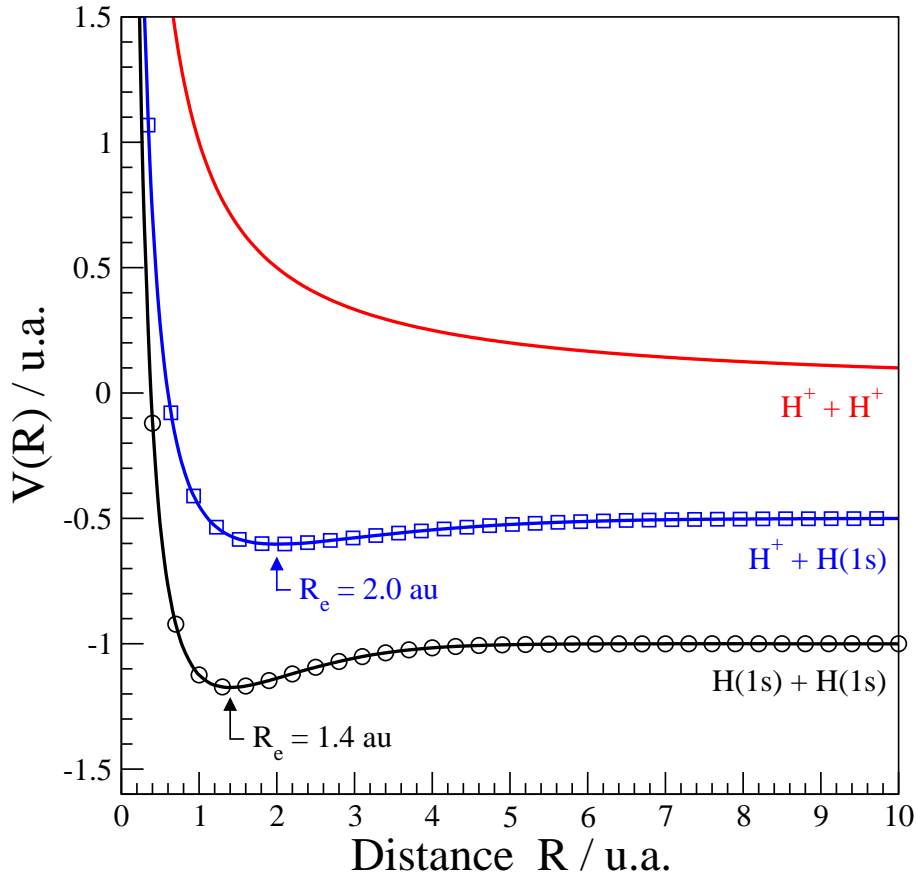


FIG. 2.2 – Courbes de potentiel des états fondamentaux de  $H_2$  et  $H_2^+$  en fonction de la distance internucléaire  $R$ . Ces courbes représentent les potentiels tabulés dans les références [44] et [45]. Les points illustrent les données utilisées dans les calculs théoriques avec la méthode de «Soft Coulomb» et ses paramètres d'adoucissement. Pour référence, la courbe de potentiel purement répulsive de  $H^+ + H^+$  a été ajoutée.

La référence [44] rassemble les données concernant la courbe de potentiel de la molécule  $H_2$  et la référence [45] recense celles des deux premiers états électroniques de l'ion moléculaire. Il est alors possible de vérifier sur la figure 2.2 que ces courbes de potentiel sont parfaitement reproduites pour



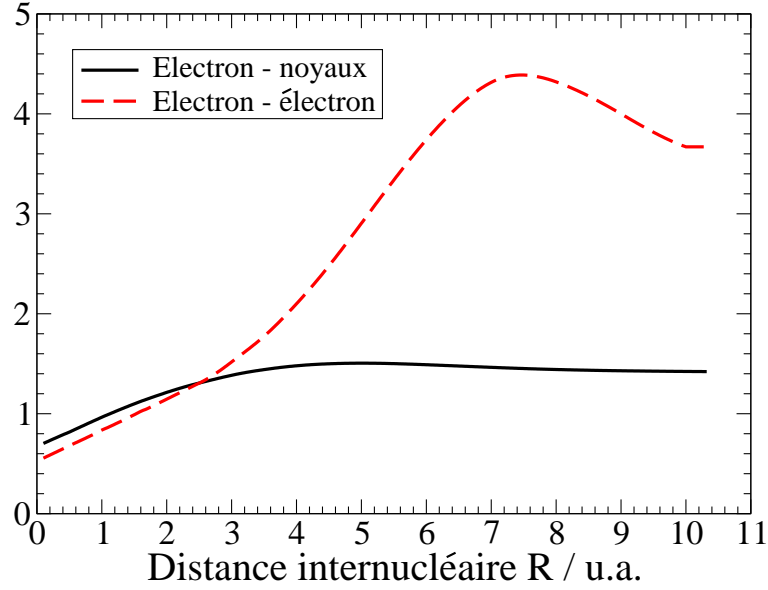


FIG. 2.3 – Courbes des paramètres d’adoucissement des interactions électrons-noyaux en noir et électron-électron en tirets rouges, en fonction de la distance internucléaire  $R$ .

toute valeur de  $R$ .

Pour ce faire, le paramètre  $a_{eN}$  est calculé en premier par la résolution de l’équation de Schrödinger à un seul électron indépendante du temps pour l’ion moléculaire  $H_2^+$ , pour une valeur fixée de la distance internucléaire. En faisant varier la distance internucléaire, on ajuste à chaque fois la valeur de  $a_{eN}$  pour obtenir la bonne valeur du potentiel de l’état fondamental de l’ion. Ensuite, le paramètre  $a_{ee}(R)$  est ajusté de la même façon mais en résolvant l’équation de Schrödinger à deux électrons décrivant la molécule  $H_2$ . Les valeurs obtenues pour  $a_{ee}(R)$  et  $a_{eN}(R)$  sont représentées sur la figure 2.3.

### Interaction radiative

Le potentiel d’interaction entre le système moléculaire et l’impulsion laser est traité de façon classique. En effet, lorsque la densité de photons  $\rho = I / \hbar \omega c \gg 1$ , le champ laser peut être traité classiquement, c’est-à-dire comme une variable continue, puisque l’absorption ou l’émission de quelques photons ne modifient quasiment pas la densité totale de photons. Ce potentiel peut être décrit soit en jauge longueur soit en jauge vitesse [46, 47]. S’il était possible de traiter le calcul sur une base d’états complète ou, en d’autres termes, de faire un calcul «exact», le choix de la jauge n’aurait aucune in-

cidence sur les résultats numériques. Les travaux de H.G. Muller [48] ont cependant montré que, pour l'ion moléculaire  $H_2^+$ , la convergence du calcul est bien plus rapide en jauge longueur qu'en jauge vitesse. Dans cette jauge, le potentiel d'interaction s'écrit, dans l'approximation dipolaire

$$V_{int}(z_1, z_2, t) = -d \cdot E(t) = (z_1 + z_2) \cdot E(t), \quad (2.7)$$

où  $d$  est le dipole et  $E(t)$  le champ électrique associé à l'impulsion laser.

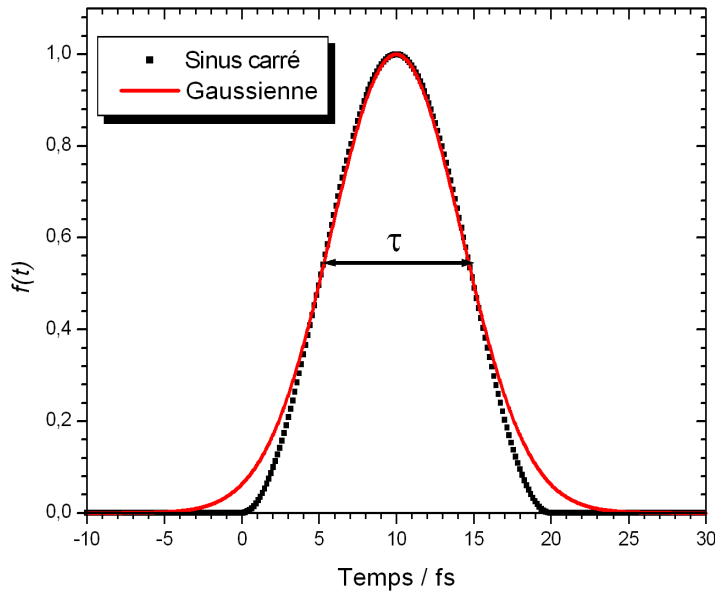


FIG. 2.4 – Enveloppe temporelle normalisée d'une impulsion laser de durée 10 fs. En trait plein rouge est représentée la forme gaussienne et la forme en sinus carré est représentée en pointillés noirs.

Expérimentalement, le profil temporel d'une impulsion laser est généralement proche d'une forme gaussienne. Cependant, afin de pouvoir définir rigoureusement le début et la fin de l'impulsion, c'est une forme en *sinus* élevé au carré qui est choisie. La figure 2.4 montre que la différence entre ces deux profils n'est visible que pour les intensités radiatives les plus basses, qui influencent peu la dynamique du système.

La forme du champ électrique associé à l'impulsion laser utilisée s'écrit donc

$$E(t) = E_0 \sin^2\left(\frac{\pi t}{2\tau_E}\right) \cos(\omega t + \varphi), \quad (2.8)$$

où  $E_0$  est l'amplitude du champ électrique,  $\tau_E$  la largeur à mi-hauteur en champ électrique de l'impulsion laser,  $\omega$  la pulsation et  $\varphi$  la phase absolue.

La durée de l'impulsion laser est généralement exprimée en terme de largeur à mi-hauteur en éclairnement. Dans ce travail, nous utiliserons parfois comme unité de temps la durée du cycle optique. Le cycle optique d'un laser associé à une longueur d'onde de 800 nm dure 2,67 fs. Pour convertir une largeur à mi-hauteur en éclairnement  $\tau_I$  exprimée en femtoseconde en une durée totale  $\tau_{CO}$  exprimée en cycle optique, il faut appliquer le facteur de conversion suivant

$$\tau_{CO} \simeq \tau_I \times 1,03. \quad (2.9)$$

Ce facteur s'applique à une enveloppe temporelle de type sinus carré, conformément à l'équation 2.8 pour une impulsion laser de longueur d'onde 800 nm.

## 2.2.2 Fonction d'onde initiale

Le calcul de la fonction d'onde initiale est réalisé par la méthode de propagation dans le temps imaginaire. L'opérateur d'évolution quantique entre l'instant  $t$  et l'instant  $t + \delta t$ , tel qu'il sera expliqué dans le paragraphe 2.2.3, s'écrit

$$\hat{U}(t + \delta t \leftarrow t) = \exp(-i\hat{H}\delta t). \quad (2.10)$$

Or, le changement de variable  $t \rightarrow -i \cdot t$  permet d'utiliser cet opérateur d'évolution pour opérer la relaxation d'une fonction d'onde initiale d'essai vers la fonction d'onde de l'état fondamental du système. L'opérateur suit alors la forme

$$\hat{U}'(t + \delta t \leftarrow t) = \exp(-\hat{H}\delta t). \quad (2.11)$$

Une fonction d'onde d'essai  $|\psi_0\rangle$  quelconque peut se décomposer sur la base des fonctions propres  $|\varphi_n\rangle$  d'énergies propres  $E_n$  de la façon suivante :

$$|\psi_0\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |\varphi_n\rangle. \quad (2.12)$$

En appliquant l'opérateur d'évolution dans le temps imaginaire  $\hat{U}'(\delta t \leftarrow 0)$

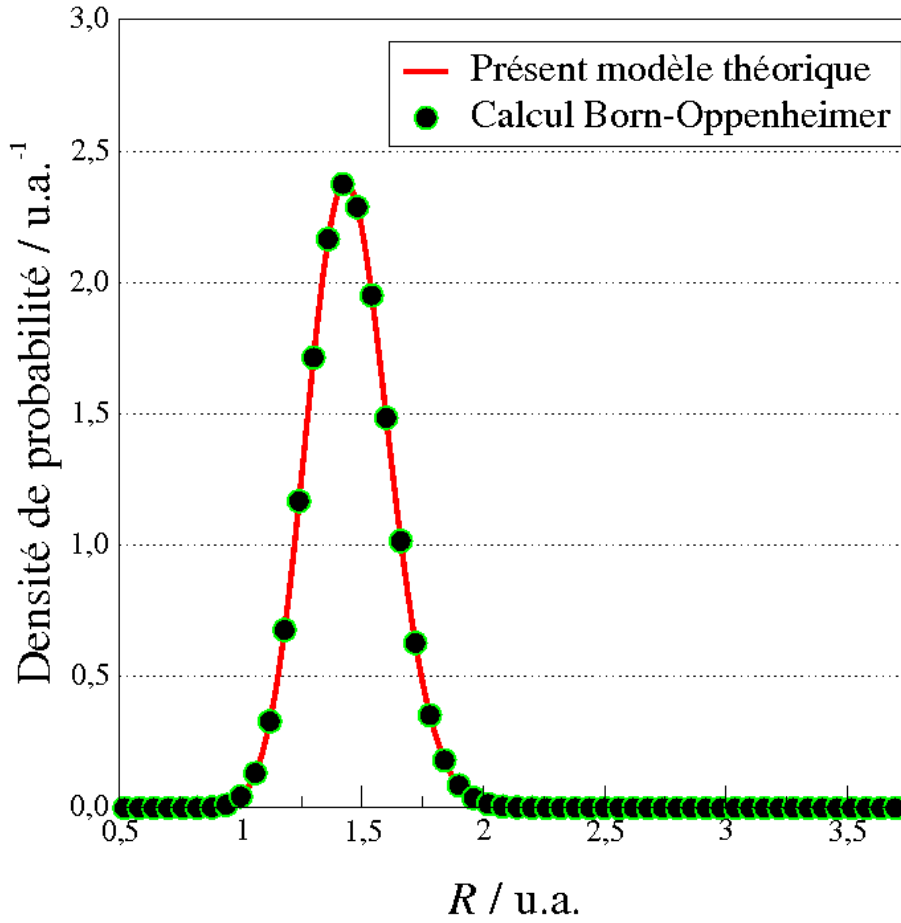


FIG. 2.5 – Densité de probabilité  $P(R) = \iint |\varphi_0(R, z_1, z_2)|^2 dz_1 dz_2$  associée à la fonction d'onde de l'état fondamental en fonction de la distance internucléaire  $R$ . L'accord entre le présent modèle théorique de ce travail et la densité de probabilité  $|\chi_{v=0}(R)|^2$  de l'état vibrationnel  $v = 0$  est excellent. Cette dernière est calculée à partir d'une approche de type Born-Oppenheimer.

à la fonction d'essai  $|\psi_0\rangle$ , il vient

$$\begin{aligned}
 \hat{U}'(\delta t \leftarrow 0)|\psi_0\rangle &= \exp(-\hat{H}\delta t) \sum_{n=0}^{\infty} c_n |\varphi_n\rangle \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n \delta t) c_n |\varphi_n\rangle \\
 &= \exp(-E_0 \delta t) \sum_{n=0}^{\infty} c_n \exp((E_0 - E_n)\delta t) |\varphi_n\rangle. \quad (2.13)
 \end{aligned}$$

À une date ultérieure, il vient

$$\hat{U}'(t \leftarrow 0)|\psi_0\rangle = \exp(-E_0 t) \sum_{n=0}^{\infty} A_n(t)|\varphi_n\rangle \quad (2.14)$$

où  $A_n(t) = c_n \exp((E_0 - E_n)t)$ . Il est alors possible de remarquer que

- pour  $n = 0$ ,  $A_0(t) = c_0 = \text{constante}$ .
- pour  $n \neq 0$ ,  $\lim_{t \rightarrow \infty} A_n(t) = 0$  puisque  $E_0 < E_n, \forall n > 0$ .

Finalement, ceci donne

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \hat{U}'(t \leftarrow 0)|\psi_0\rangle = c_0 \exp(-E_0 t)|\varphi_0\rangle. \quad (2.15)$$

En en prenant la norme, la fonction d'essai tend bien vers la fonction d'onde de l'état fondamental  $|\varphi_0\rangle$  du système.

Ainsi, avec cette méthode de propagation dans le temps imaginaire, l'opérateur d'évolution permet la relaxation d'une fonction d'onde initiale quelconque vers la fonction d'onde de l'état fondamental du système. Une vérification de l'état fondamental ainsi trouvé peut se faire par la visualisation de la fonction d'onde en fonction de la distance internucléaire ou des coordonnées des électrons. La figure 2.5 présente la probabilité de présence des deux protons en fonction de  $R$ , intégrée sur  $z_1$  et  $z_2$ . Cette dernière présente une distribution d'allure quasi-gaussienne centrée autour de la distance internucléaire d'équilibre de  $\text{H}_2$ ,  $R_e = 1,4$  u.a.. Un très bon accord, visible sur cette figure, a été obtenu avec la fonction d'onde de l'état vibrationnel  $v = 0$  de l'état électronique fondamental de  $\text{H}_2$  calculé dans une approche de type Born-Oppenheimer.

La figure 2.6 présente la carte de densité électronique en fonction de  $z_1$  et  $z_2$ . La distance internucléaire choisie ici est la distance internucléaire d'équilibre  $R_e = 1,4$  u.a. La fonction d'onde électronique est localisée en deux endroits particuliers. La première position est  $z_1 = -R_e/2, z_2 = R_e/2$  et la deuxième est  $z_1 = R_e/2, z_2 = -R_e/2$ . Ces positions correspondent à des électrons centrés autour de chacun des protons. Les deux positions sur lesquelles la fonction d'onde électronique est donc centrée sont alignées sur la diagonale  $z_2 = -z_1$ . Cela signifie que les électrons sont situés chacun sur un proton différent. Néanmoins, une probabilité de présence non négligeable des électrons est visible entre les deux noyaux. Cela permet de vérifier le caractère stabilisateur de la liaison chimique par les électrons, sans lequel les deux protons se repousseraient. Il faut noter par ailleurs que cette fonction d'onde électronique est symétrique par échange des deux électrons, ce qui est en accord avec la symétrie de spin singulet ( $S = 0$ ) de l'état électronique

fondamental de  $H_2$ . Le terme d'interaction radiative de la formule 2.7 est également symétrique par échange des électrons, et les états électroniques antisymétriques, correspondant à une configuration triplet ( $S = 1$ ), resteront dépeuplés pendant toute la propagation.

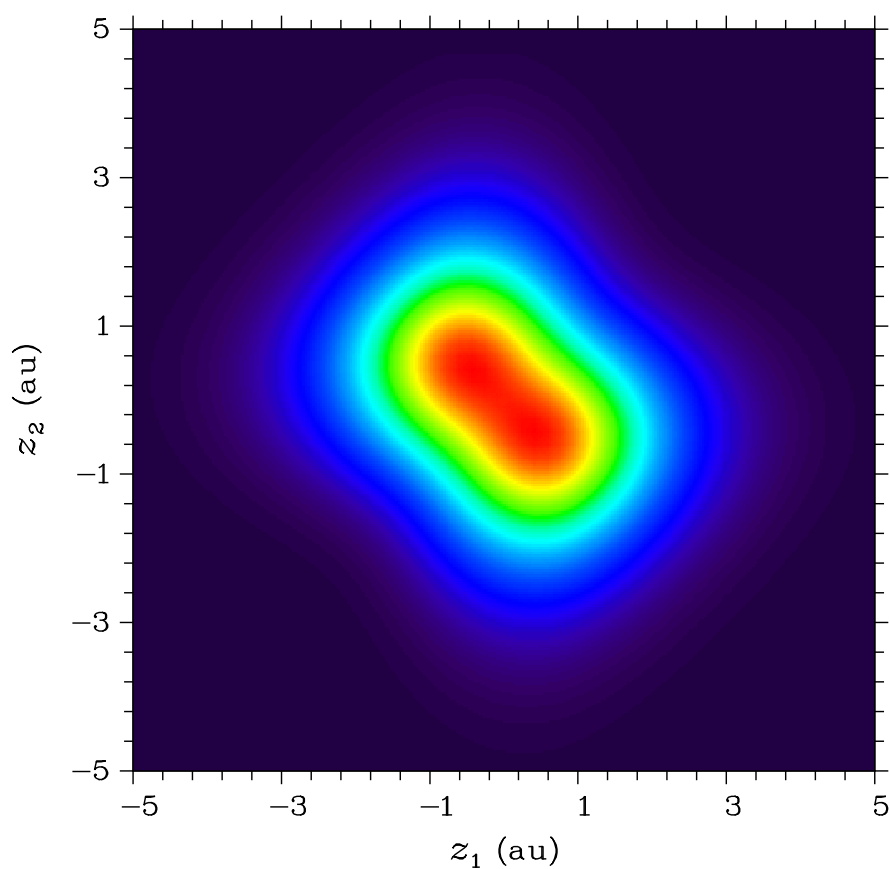


FIG. 2.6 – Densité de probabilité électronique  $P(z_1, z_2) = |\varphi_0(R, z_1, z_2)|^2$  associée à la fonction d'onde de l'état fondamental en fonction des coordonnées de chacun des électrons,  $z_1$  et  $z_2$ , à la distance internucléaire d'équilibre  $R = 1,4$  u.a. de  $H_2$ .

### 2.2.3 Propagation temporelle

Une fois la fonction d'onde initiale déterminée, la propagation temporelle est effectuée par la méthode de l'opérateur fractionné, plus communément appelée «Split Operator» [49]. Cette méthode permet de propager la fonction d'onde de l'instant  $t$  à l'instant  $t + \delta t$ , en considérant l'opérateur hamiltonien indépendant du temps entre ces deux instants. Pour cela, il faut choisir un pas de temps approprié. Pour le modèle utilisé, des tests de convergence sur la stabilité des différentes probabilité d'ionisation ont permis de sélectionner un pas de temps  $\delta t = 1$  as. La propagation de la fonction d'onde  $\psi(R, z_1, z_2, t)$  s'effectue en y appliquant l'opérateur d'évolution temporelle  $\hat{U}$  :

$$\begin{aligned}\psi(R, z_1, z_2, t + \delta t) &= \hat{U}(t + \delta t \leftarrow t)\psi(R, z_1, z_2, t) \\ &= \exp(-i\hat{H}\delta t)\psi(R, z_1, z_2, t) \\ &= \exp(-i(\hat{H}_{cin} + \hat{H}_{pot})\delta t)\psi(R, z_1, z_2, t).\end{aligned}\quad (2.16)$$

Les opérateurs cinétique et potentiel ne commutent pas, l'approximation suivante est utilisée

$$\exp(-i(\hat{H}_{cin} + \hat{H}_{pot})\delta t) = \exp(-i\hat{H}_{cin}\frac{\delta t}{2}) \quad (2.17)$$

$$\times \exp(-i\hat{H}_{pot}\delta t) \quad (2.18)$$

$$\times \exp(-i\hat{H}_{cin}\frac{\delta t}{2}) + o(\delta t^3).$$

Ainsi, l'opérateur d'évolution temporelle est calculé avec une précision de l'ordre de  $\delta t^3$ . De plus, l'opérateur cinétique se calcule plus facilement dans l'espace où il est diagonal, c'est-à-dire dans l'espace des vitesses et l'opérateur potentiel dans l'espace des positions. Par conséquent, grâce aux algorithmes de transformée de Fourier rapide, chaque opérateur peut être évalué dans l'espace approprié.

## 2.3 Analyse des processus d'ionisation

La propagation de la fonction d'onde permet d'avoir accès à la totalité de l'information concernant le système physique. Cependant, la fonction d'onde électronucléaire possède, dans ce modèle, trois dimensions spatiales et une dimension temporelle. L'extraction et la visualisation de l'information qui y est contenue demande des outils permettant de sélectionner les observables étudiées.

Les différents outils présentés dans ce paragraphe sont les suivants. La **probabilité d'ionisation** au cours du temps permet de voir la proportion

des différentes espèces moléculaires à chaque instant. Afin de pouvoir comparer les résultats théoriques et expérimentaux, un **spectre d'énergie cinétique des protons** est calculé. En outre, la **dynamique nucléaire** est analysée au cours du temps par l'intermédiaire de la norme au carré de la fonction d'onde en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps  $t$ . Enfin, pour étudier la **dynamique électronique**, cette même grandeur est cette fois calculée en fonction des coordonnées électroniques à un instant donné.

### 2.3.1 Probabilités d'ionisation

Extraire de manière rigoureuse les probabilités d'ionisation simple et double du calcul numérique nécessiterait de projeter le paquet d'ondes électronucléaire  $\psi(R, z_1, z_2, t)$  à la fin de l'impulsion laser sur les états stationnaires du simple et double continuum électronique. Cette tâche est hors de portée puisqu'elle requerrait la conservation de l'intégralité de la fonction d'onde, et donc de mettre en œuvre ce calcul sur des grilles électroniques de très grande taille. Ici, nous avons donc adopté la méthode communément admise de la cartographie électronique [9, 41, 43] pour extraire ces probabilités de simple et double ionisation. Cette technique permet d'utiliser des grilles de taille relativement modeste, avec  $50 \text{ u.a.} < z_{max} < 100 \text{ u.a.}$ , et d'absorber la fonction d'onde en fin de grille.

Pour une distance internucléaire fixée, des «zones» sont associées à chacune des espèces,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2^+$  et  $\text{H}^+ + \text{H}^+$ . Pour la molécule neutre, les deux électrons sont proches des noyaux. Pour l'ion moléculaire, un seul électron est éloigné des noyaux. Quant aux protons, par définition, les deux électrons sont éloignés. Ces zones sont représentées schématiquement sur les cartes de la figure 2.7.

Il est nécessaire de quantifier les notions de «proche» et «éloigné». Dans ce travail de thèse, tous les calculs ont été réalisés en posant que cette limite se situe à 20 u.a. de part et d'autre des axes ( $Oz_1$ ) et ( $Oz_2$ ), soit 40 u.a.. Cette distance est 20 fois supérieure à la distance internucléaire d'équilibre de  $\text{H}_2^+$ . En vert et au centre, est représentée la zone « $\text{H}_2$ ». Les bandes bleues, le long de chacun des axes  $z_1$  et  $z_2$ , illustrent les zones « $\text{H}_2^+$ ». Enfin, les carrés rouges symbolisent les zones « $\text{H}^+ + \text{H}^+$ ».

Sur la figure 2.7, les chemins d'ionisation, simple, double séquentielle et double non séquentielle, peuvent ainsi, dans cette représentation, être directement visualisées en observant la propagation de la fonction d'onde électronique. L'ionisation simple est représentée sur la partie a) de la figure 2.7 sur laquelle les flèches montrent que la fonction d'onde électronique quitte la zone  $\text{H}_2$  pour atteindre la zone  $\text{H}_2^+$ .



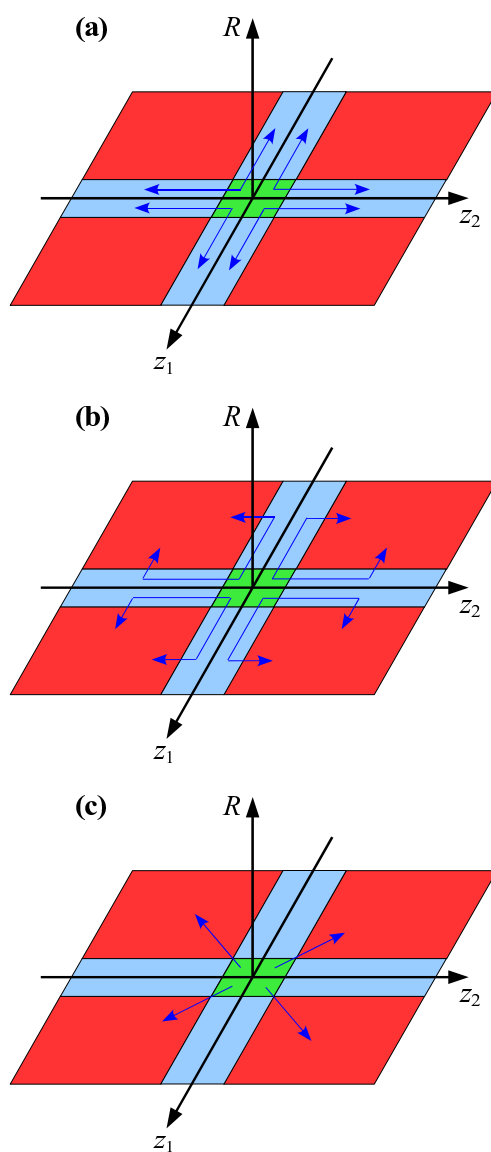


FIG. 2.7 – Schéma des différentes «zones» sur le plan ( $Oz_1z_2$ ) à une distance internucléaire  $R$  donnée. En vert et au centre, est représentée la zone « $\text{H}_2$ ». Les bandes bleues, le long de chacun des axes  $z_1$  et  $z_2$ , illustrent les zones « $\text{H}_2^+$ ». Enfin, les carrés rouges symbolisent les zones « $\text{H}^+ + \text{H}^+$ ». Les flèches de la partie a) de la figure représentent l'ionisation simple de  $\text{H}_2$ . L'ionisation double séquentielle est illustrée par les flèches de la partie b). Celles de la partie c) de la figure symbolisent l'ionisation double non séquentielle.

L'ionisation double séquentielle, représentée par la partie b), est obtenue par une succession de deux ionisations simples  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + e^-$  puis  $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + e^-$ . L'ionisation double non séquentielle, sur la partie c) de la figure, se réalise lorsque les deux électrons sont éjectés de manière corrélée  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + 2e^-$ .

Pour éviter les réflexions en fin de grille, le paquet d'ondes est absorbé à grande distance, quand  $z \rightarrow z_{max}$  par une fonction masque dont la forme s'écrit

$$f(z) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{z-z_c}{\delta z_c}\right)}, \quad (2.19)$$

où  $z_c$  est la position autour de laquelle la fonction masque est centrée et  $\delta z_c$ , le paramètre définissant la largeur de cette fonction.

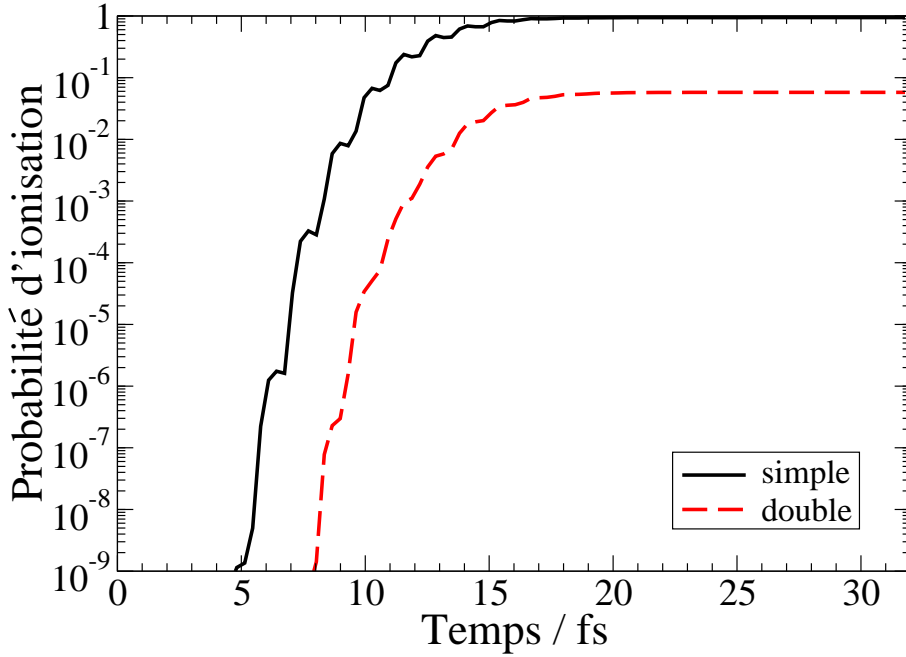


FIG. 2.8 – Probabilité d'ionisation simple et double de  $\text{H}_2$  en fonction du temps pour une impulsion d'une durée totale de 12 fs, d'éclairement  $I = 4,5 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et de phase absolue  $\varphi = 0$ .

La probabilité d'ionisation est calculée pour l'ionisation simple et l'ionisation double de la même façon. Il s'agit de la probabilité de présence intégrée des particules sur les zones considérées. Mathématiquement, ces probabilités

s'écrivent :

$$P_+(t) = \iiint_{\text{zone } H_2^+} |\psi(R, z_1, z_2, t)|^2 dR dz_1 dz_2 \quad (2.20)$$

$$P_{2+}(t) = \iiint_{\text{zone } H^+ + H^+} |\psi(R, z_1, z_2, t)|^2 dR dz_1 dz_2, \quad (2.21)$$

et les probabilités correspondant à la partie absorbée de la fonction d'onde en fin de grille sont prises en compte en les cumulant au cours du temps.

Ces probabilités, dont un exemple est montré sur la figure 2.8, permettent d'analyser, au cours du temps, les proportions de chaque espèce moléculaire. Il est ainsi possible de faire un lien entre les extrema du champ électrique de l'impulsion laser et les augmentations des probabilités d'ionisation, comme cela est montré dans le chapitre 4 ou encore de mettre en évidence des mécanismes dans l'ionisation de  $H_2$  (cf. chapitre 7).

### 2.3.2 Spectres d'énergie cinétique des protons

Le spectre d'énergie cinétique est la distribution en énergie cinétique des fragments issus de l'interaction avec l'impulsion laser. Il n'y a, en général, pas de relation mathématique simple entre le spectre d'énergie et la fonction d'onde nucléaire. Cependant, dans le cas d'une répulsion purement coulombienne, une telle relation existe. Il est en effet possible de projeter la fonction d'onde calculée sur la courbe de potentiel associée à la répulsion coulombienne de manière simple car, dans la zone  $H^+ + H^+$ , les deux électrons ont été éjectés. Dans ce cas, l'énergie cinétique finale des protons est reliée directement à la distance internucléaire à laquelle se produit l'ionisation double. La relation entre le spectre d'énergie  $S(E_c)$  et la distribution de probabilité

$$P(R) = \iint |\psi(R, z_1, z_2)|^2 dz_1 dz_2 \quad (2.22)$$

s'écrit alors

$$S(E_c)dE_c = P(R)dR. \quad (2.23)$$

De plus, dans le cas de la répulsion coulombienne, la relation entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle est de la forme

$$E_c = E_{tot} - \frac{1}{R}. \quad (2.24)$$

Par conséquent, il vient

$$\frac{dR}{dE_c} = \frac{d}{dE_c} \left( \frac{1}{E_{tot} - E_c} \right) = \frac{1}{(E_{tot} - E_c)^2} = R^2. \quad (2.25)$$

La relation 2.23 permet alors d'écrire le spectre d'énergie sous la forme

$$S(E_c) = R^2 \iint_{\text{zone } H^+ + H^+} |\psi(R, z_1, z_2)|^2 dz_1 dz_2. \quad (2.26)$$

Techniquement, ce calcul est effectué à intervalles de temps réguliers, typiquement toutes les 50 as de façon à cumuler le flux d'ionisation double dès qu'il apparaît. Un exemple de spectre obtenu est montré sur la figure 2.9 avec une impulsion laser d'une durée totale de 12 fs, d'éclairement  $I = 4,5 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et de phase absolue  $\varphi = 0$ . Ces spectres d'énergie permettront, comme il sera discuté au paragraphe 2.4, de comparer les spectres théoriques et expérimentaux.

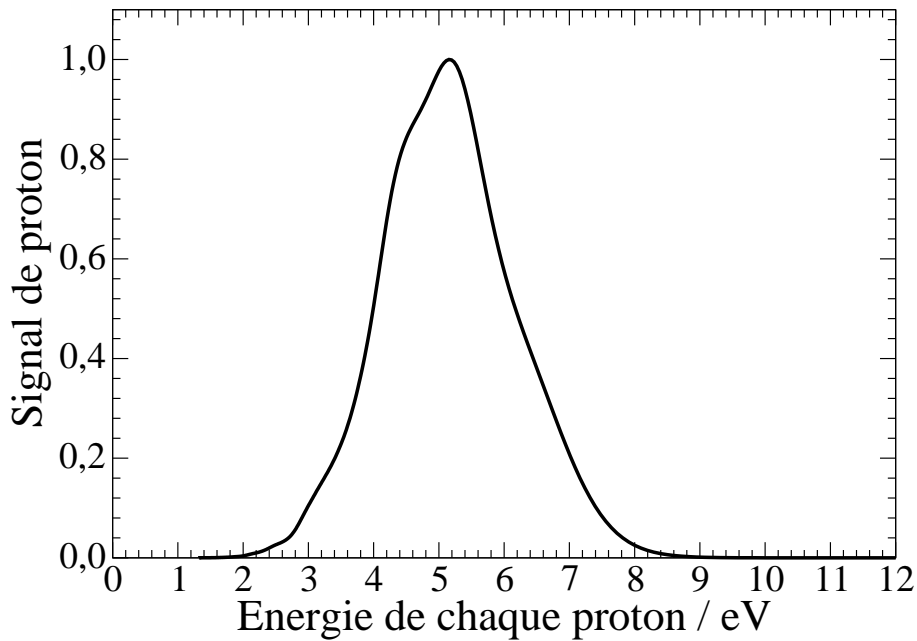


FIG. 2.9 – Spectre théorique d'énergie cinétique des protons engendré par une impulsion laser dont les paramètres sont identiques à la figure 2.8.

Au chapitre 4, il sera fait mention d'un spectre d'énergie issu d'une impulsion laser de type Dirac. Il s'agit dans ce cas du spectre issu de la projection de la fonction d'onde initiale sur la courbe de répulsion coulombienne en utilisant la même technique. Cela donne une idée de l'énergie cinétique maximale autour de laquelle un spectre d'énergie issu de la molécule  $H_2$  peut être centré. L'approximation soudaine permet de calculer le spectre d'énergie grâce

à cette technique de projection sous la forme

$$S(E_c) = R^2 \iint |\varphi_0(R, z_1, z_2)|^2 dz_1 dz_2, \quad (2.27)$$

où  $\varphi_0(R, z_1, z_2)$  est la fonction d'onde initiale de l'état fondamental de la molécule  $H_2$ .

### 2.3.3 Dynamique nucléaire

Étudier la dynamique nucléaire permet de connaître, tout au long de l'interaction laser-molécule, la probabilité de formation pour chaque espèce en fonction de la distance internucléaire. En effet, cette probabilité est obtenue par la formule suivante

$$P_{0/+ / 2+}(R, t) = \iint_{0/+ / 2+} |\psi(R, z_1, z_2, t)|^2 dz_1 dz_2, \quad (2.28)$$

où « $0/+ / 2+$ » désigne les zones définies au paragraphe 2.3.1 et correspondent à  $H_2$ , à  $H_2^+$  et à la voie de fragmentation  $H^+ + H^+$ . Il s'agit ici d'une probabilité de présence instantanée. La figure 2.10 illustre ces trois probabilités de présence en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps  $t$ .

Ces probabilités de présence servent à analyser de quelle manière l'impulsion laser agit sur la dynamique nucléaire de la molécule. Elles permettent ainsi de savoir à quelle distance sont produits  $H_2^+$  et  $H^+ + H^+$  et de déterminer les chemins suivis par les différentes voies d'ionisation et de fragmentation.

### 2.3.4 Dynamique électronique

L'analyse de la dynamique électronique est importante pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les électrons étant beaucoup plus légers que les protons, ils suivent plus facilement les variations du champ électrique de l'impulsion laser. De plus, cette analyse donne des renseignements sur le caractère séquentiel ou non de l'ionisation double du dihydrogène.

Ces cartes de densité électronique sont obtenues par le calcul du carré de la norme de la fonction d'onde en fonction des coordonnées électroniques  $z_1$  et  $z_2$ . La visualisation peut être effectuée à un instant  $t_a$  et une distance internucléaire  $R_a$  donnés et s'obtient par la formule suivante

$$P(R_a, z_1, z_2, t_a) = |\psi(R_a, z_1, z_2, t_a)|^2. \quad (2.29)$$

Pour alléger les notations, nous noterons cette densité électronique de probabilité  $P(z_1, z_2)$  par la suite, en précisant systématiquement la distance internucléaire  $R_a$  et le temps  $t_a$  d'analyse choisies. La figure 2.6 représente ce type de cartographie pour la fonction d'onde initiale.

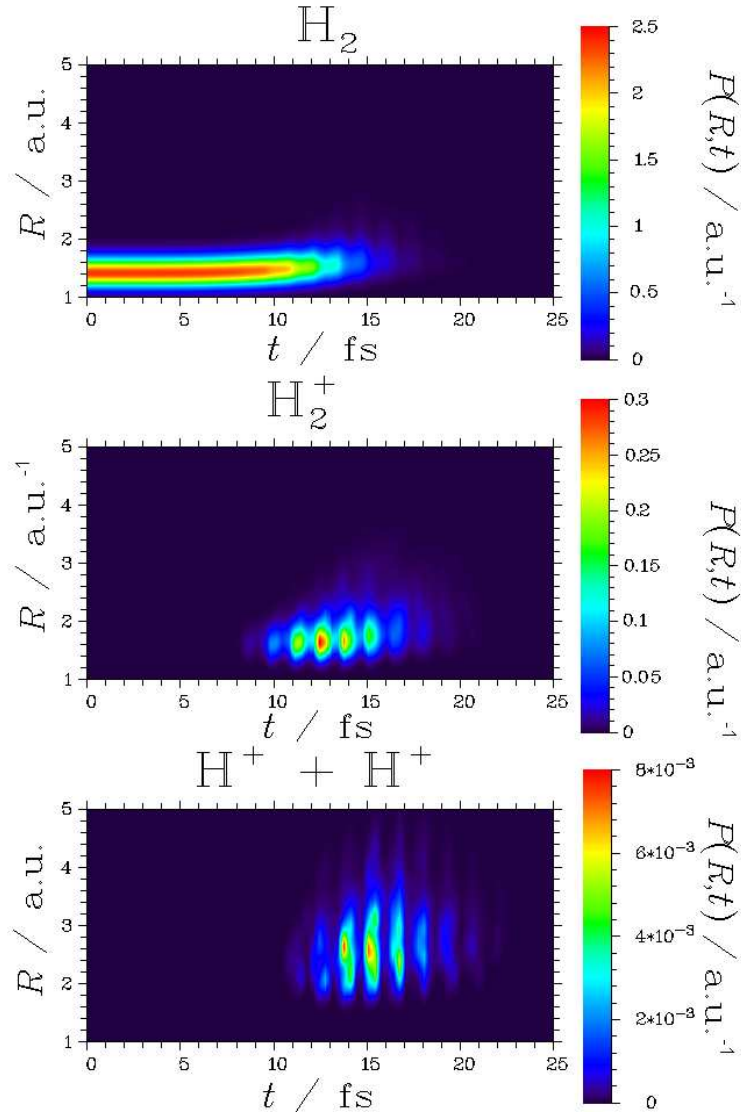


FIG. 2.10 – Probabilités de présence de  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2^+$  et  $\text{H}^+ + \text{H}^+$  en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps  $t$  pour des paramètres laser identiques à la figure 2.8.

## 2.4 Validation et discussion du modèle

Les spectres d'énergie cinétique expérimentaux et théoriques sont comparés sur la figure 2.11 qui présente ces deux types de spectre pour une impulsion laser de 12 fs de durée totale et un éclairement de  $I = 4,5 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  sur une échelle logarithmique.

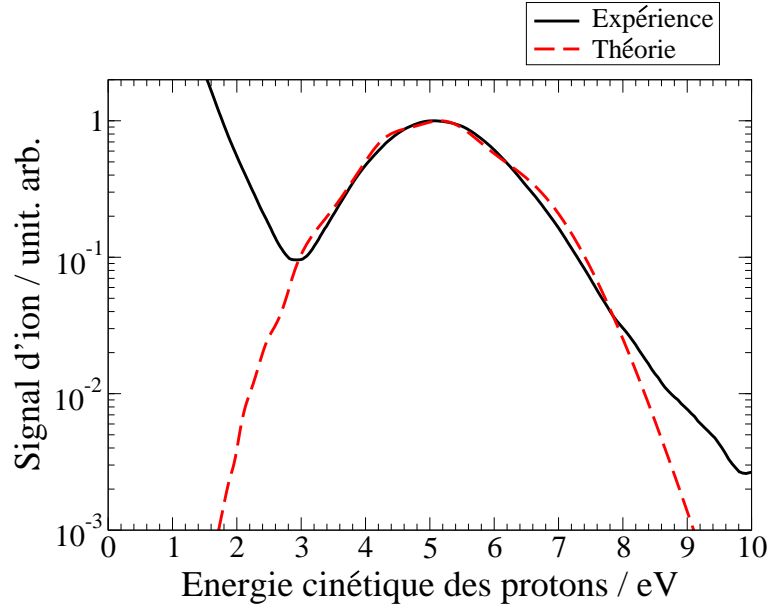


FIG. 2.11 – Comparaison, sur une échelle logarithmique, des spectres théorique et expérimental d'énergie issus d'une impulsion laser dont les paramètres sont identiques à la figure 2.8.

La reproduction du pic d'explosion coulombienne, entre  $E \simeq 4$  eV et  $E \simeq 7$  eV, est globalement bonne. Ce travail de thèse se concentrant sur la dynamique de l'explosion coulombienne, ce pic sera l'élément principal de notre analyse dans les chapitres qui suivent.

La partie «basse énergie» des spectres d'énergie cinétique des protons, située entre 0 et 3 eV est associée à la voie de dissociation  $H^+ + H$ , et n'est pas reproduite par le calcul car nous n'analysons pas dans ce calcul la dissociation de  $H_2^+$ . Pour cela, il faudrait projeter le paquet d'ondes électro-nucléaire sur les états dissociatifs de  $H_2^+$ , et en particulier sur les états  $1s\sigma_g$  et  $2p\sigma_u$  car, même si tous les états excités de  $H_2^+$  peuvent participer, à fort éclairement, à la dissociation de l'ion moléculaire, la contribution des deux premiers états électroniques est généralement prépondérante à intensité modérée ( $I \leq 10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$ ) [50] et en jauge longueur [48]. Cependant, ce calcul nécessiterait d'étendre les grilles de façon à éviter l'absorption de la fonction d'onde associée à  $H_2^+$  en fin de grille, ce qui alourdirait considérablement des calculs déjà très gourmands en ressources (un seul calcul dure généralement une quinzaine d'heures sur les meilleurs ordinateurs du centre de l'IDRIS), ce que nous n'avons pas voulu faire à ce stade.

Il existe une légère différence entre la courbe expérimentale et la courbe

théorique dans la figure 2.11 dans l'intervalle d'énergie situé entre 8 et 10 eV. Une origine possible pour ce petit désaccord pourrait être la modélisation des électrons sur une seule dimension spatiale.

Cette modélisation confine en effet les électrons dans un espace restreint. Or, obtenir des protons à haute énergie signifie ioniser la molécule  $H_2$  en moins de 1 cycle optique puisqu'une impulsion de cette durée donne des protons autour de 8,1 eV comme le montrera le chapitre 7. Les électrons en question doivent donc être éjectés en même temps et partent a priori dans le même sens, celui imposé par le champ laser. Dans un modèle à une dimension, cette possibilité est sous-estimée du fait de la forte répulsion entre les deux électrons. Par conséquent, le signal théorique à forte énergie est moins élevé que le signal expérimental.

Un modèle multidimensionnel devrait pouvoir améliorer les résultats théoriques dans cette gamme d'énergie. Cependant, ajouter une dimension spatiale pour chaque électron augmenterait à nouveau de façon considérable le temps de calcul. Malgré cela, c'est, dans une certaine mesure, ce qui a été développé dans la référence [41] avec des calculs d'ionisation atomique. Dans le cas d'atomes, c'est encore réalisable car il n'y a pas de dynamique nucléaire à considérer.





# Chapitre 3

## Dispositif expérimental

### 3.1 Introduction

L'étude des mécanismes d'ionisation double de la molécule de dihydrogène requiert, dans le cadre des processus multiphotoniques, un champ laser intense et de durée ultracourte afin d'atteindre des éclaircissements susceptibles de provoquer l'éjection des deux électrons. Ces contraintes sont remplies par la source laser kHz «Sofockle» du Service des Photons, Atomes et Molécules du CEA. Elle délivre des impulsions laser dont le champ électrique n'est plus négligeable devant celui régnant dans la molécule et engendre des phénomènes non linéaires. De plus, la récurrence de 1 kHz du laser permet d'obtenir une bonne statistique de mesure en un temps relativement court.

Ce chapitre sera consacré, tout d'abord, à la présentation de la source laser à 40 fs. Ensuite, le dispositif permettant la réduction de la durée de l'impulsion à 10 fs sera exposé. Enfin, les outils de diagnostic laser puis de détection des ions seront abordés. Ces trois parties forment l'ensemble du dispositif expérimental qui est présenté sur la figure 3.1.

### 3.2 Source laser kHz à amplification à dérive de fréquence

La source laser «kHz» utilisée délivre des impulsions d'une durée de 40 fs, d'énergie 700  $\mu\text{J}$  et de longueur d'onde centrale de 800 nm à la cadence de 1 kHz. Les différentes étapes nécessaires à la réalisation d'un laser ultracourt et intense par la technique d'amplification à dérive de fréquence [51] (Chirped Pulse Amplification ou CPA en anglais) sont présentées sur la figure 3.2. L'oscillateur MIRA de la société Coherent génère des impulsions de

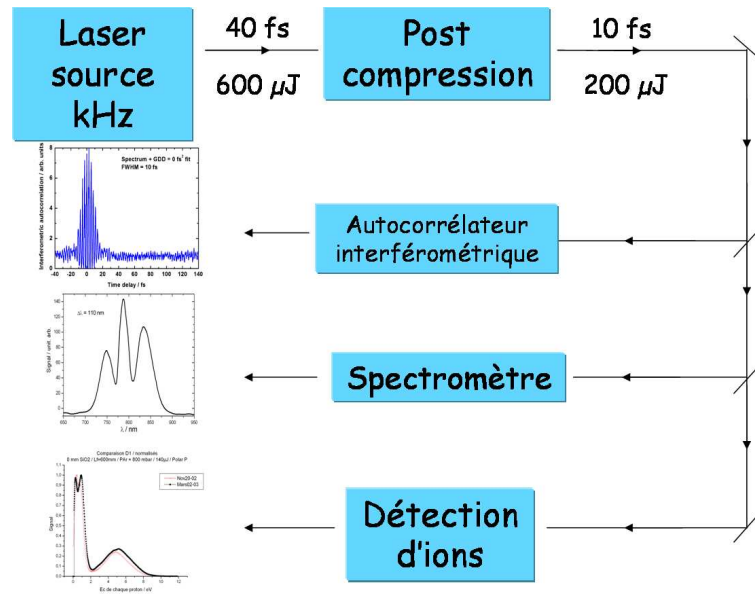


FIG. 3.1 – Schéma général du dispositif expérimental. La source délivre des impulsions de 40 fs de durée à  $600 \mu\text{J}$ . La durée est réduite à 10 fs avec une énergie en sortie de  $200 \mu\text{J}$  dans une fibre creuse.

durée 27 fs et de 2 nJ par auto-blocage de modes. Ensuite, l'étireur les allonge temporellement d'un facteur  $10^4$  afin de diminuer l'éclairement crête et ainsi ne pas dépasser le seuil de dommage du cristal pendant l'amplification. L'amplificateur de type régénératif permet d'atteindre une énergie de 1,4 mJ. Enfin, le compresseur recomprime les impulsions dans le domaine temporel à une largeur temporelle à mi-hauteur de 40 fs avec une énergie en sortie d'environ  $700 \mu\text{J}$ . La perte de 50% est due aux deux réseaux composant le compresseur.

L'ensemble étireur-amplificateur-compresseur est caractéristique de l'amplification d'impulsions femtosecondes. Il permet d'éviter l'endommagement du milieu amplificateur en y diminuant l'éclairement grâce à l'allongement temporel des impulsions à amplifier. Le milieu à gain de l'oscillateur et de l'amplificateur est le cristal saphir dopé au titane (Ti : saphir). L'ensemble de la chaîne est optimisé pour une longueur d'onde centrale de 800 nm.

### 3.2. SOURCE LASER KHZ À AMPLIFICATION À DÉRIVE DE FRÉQUENCE 35

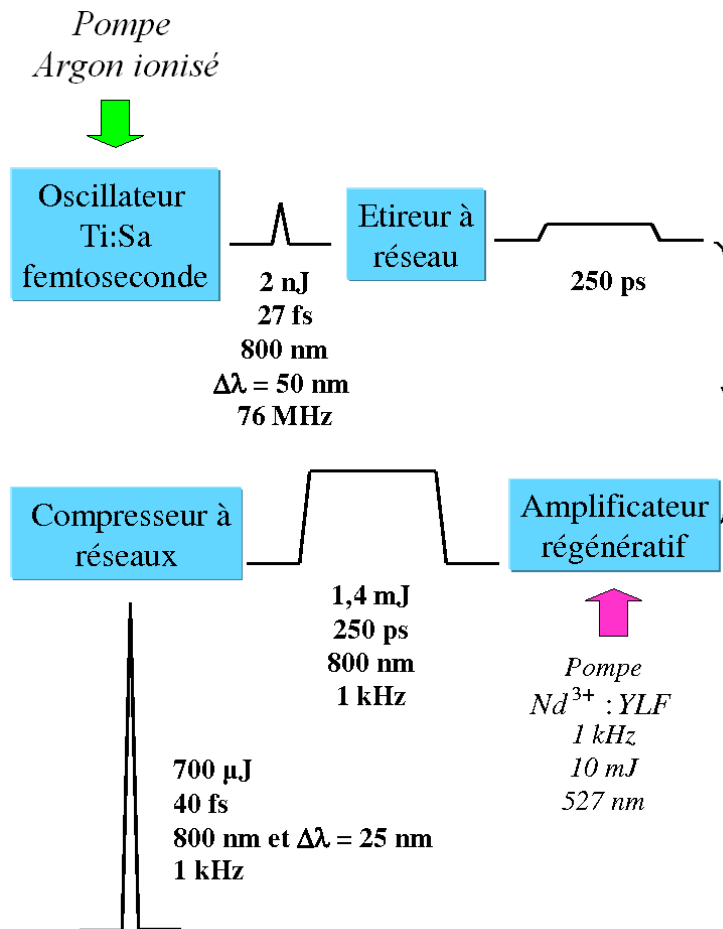


FIG. 3.2 – Schéma synoptique de la chaîne laser aux performances optimales.

#### 3.2.1 Oscillateur

L'oscillateur laser génère un train d'impulsions de 27 fs de durée. Suivant la relation de Fourier, la largeur temporelle est inversement proportionnelle à la largeur spectrale à mi-hauteur :

$$\Delta\nu \cdot \Delta T \geq K, \quad (3.1)$$

où  $K$  dépend de la forme temporelle de l'impulsion et vaut 0,441 pour une impulsion gaussienne. Le phénomène physique principal présent dans un oscillateur est l'effet Kerr optique ou autofocalisation Kerr qui est à l'origine du blocage de modes générant les impulsions laser. Ce dernier consiste à mettre en phase les modes d'une cavité laser. En interférant constructivement, ils

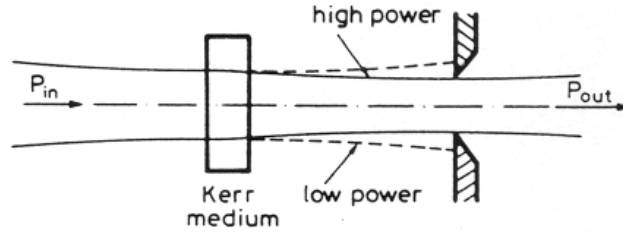


FIG. 3.3 – Blocage de modes par autofocalisation Kerr. La sélection du régime impulsionnel en modes bloqués est faite par une séparation mécanique d’avec le faisceau du régime continu.

créent un paquet d’ondes unique qui circule périodiquement dans la cavité. Plus le nombre de modes bloqués en phase est grand et plus la largeur spectrale sera grande et la durée courte, d’après la relation 3.1. Comme l’illustre la figure 3.3, le milieu laser réagit différemment suivant l’éclairement du faisceau qui le traverse. En effet, l’indice du cristal dépend de l’éclairement laser si celui-ci est suffisant pour que l’effet non linéaire ait lieu suivant :

$$n(\vec{r}, t) = n_0 + n_2 \cdot I(\vec{r}, t) \quad (3.2)$$

où  $n_2$  est l’indice non linéaire du milieu et  $I(\vec{r}, t)$  est l’éclairement. Pour un profil gaussien du laser, l’indice est plus fort le long de l’axe optique que sur les bords. Il y aura focalisation du faisceau de forte puissance, c’est-à-dire du régime impulsionnel. En effet, l’effet Kerr est inexistant pour le régime continu de faible éclairement. Il n’y a donc pas focalisation du faisceau correspondant au mode continu. Une simple fente mécanique, disposée suivant le schéma de la figure 3.3 permet de discriminer le mode continu du mode impulsionnel. Le démarrage du régime impulsionnel se fait en modulant brusquement les pertes de la cavité.

### 3.2.2 Étireur et compresseur

L’étireur et le compresseur sont deux systèmes optiques conjugués fonctionnant suivant le même principe. Chacun d’eux est constitué de réseaux introduisant une différence de chemin optique entre les différentes composantes spectrales du faisceau, ce qui modifie ainsi la durée de l’impulsion. Étant donné leur similitude, seul le compresseur sera présenté. A l’entrée de celui-ci, les composantes spectrales de l’impulsion laser sont décalées par l’étireur placé en amont de l’amplificateur régénératif. Par rapport à la longueur d’onde centrale de 800 nm, les composantes dites «bleues» (plus courtes que

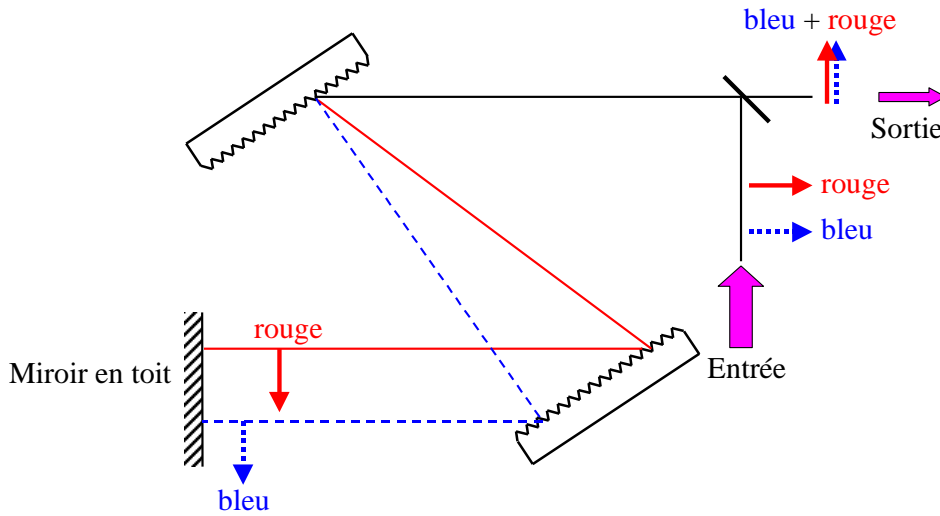


FIG. 3.4 – Schéma de principe du compresseur.

800 nm) sont retardées alors que les composantes «rouges» sont avancées, comme on le voit sur la figure 3.4 à l'entrée du compresseur. La distance séparant les deux réseaux du compresseur permet de compenser l'étirement temporel induit par l'étireur et de recomprimer l'impulsion en introduisant un chemin optique plus court pour les composantes «bleues» du spectre.

### 3.2.3 Amplificateur régénératif

Après avoir été élargie temporellement dans l'étireur, l'impulsion est envoyée dans l'amplificateur régénératif, dont le milieu amplificateur est un barreau de Ti : saphir. Le principe de cet amplificateur est exposé sur la figure 3.5. L'onde à amplifier, de polarisation S, est injectée dans la cavité par un polariseur. Sans tension appliquée, la cellule de Pockels se comporte comme une lame quart d'onde  $\lambda/4$ . Après un aller-retour, l'impulsion est de polarisation P. En appliquant un échelon de tension à la cellule de Pockels, celle-ci change son comportement apparent en lame demi-onde  $\lambda/2$ . Dans cet état, la cellule ne modifie pas la polarisation de l'impulsion qui reste piégée dans la cavité.

L'amplification se produit lors des aller-retours successifs dans le cristal de Ti : saphir pompé par un laser Nd : YLF doublé en fréquence. Une fois la saturation atteinte, un deuxième échelon de tension est appliqué à la cellule de Pockels. Se comportant alors comme une lame quart d'onde  $3\lambda/4$ , celle-ci transforme la polarisation P de l'impulsion en polarisation S au bout d'un

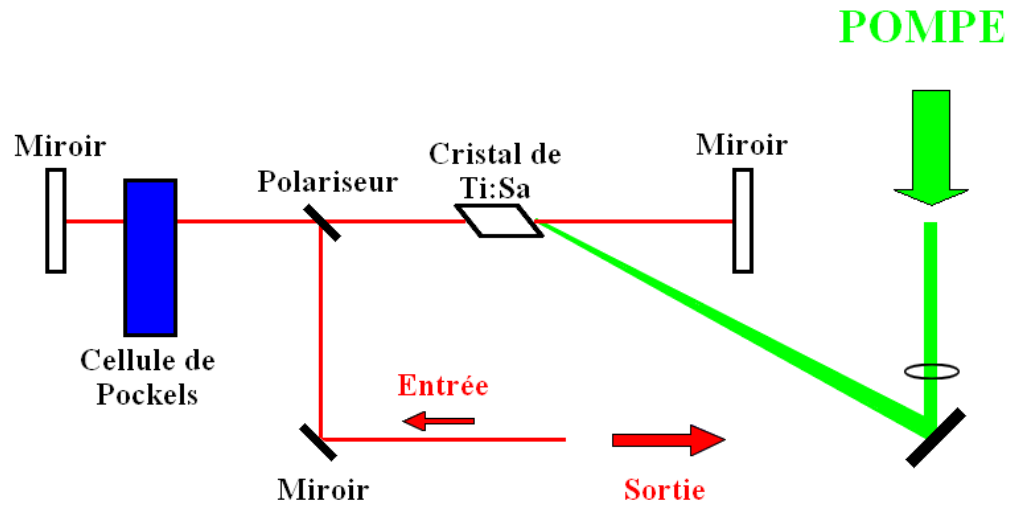


FIG. 3.5 – Schéma de principe de l'amplificateur régénératif. L'impulsion laser est amplifiée dans un cristal de Ti : saphir pompé par un laser Nd : YLF. L'entrée et la sortie de l'impulsion sont conditionnées par une cellule de Pockels.

aller-retour. L'impulsion est alors éjectée de l'amplificateur régénératif par le polariseur. Toutefois, la largeur spectrale de cette dernière est réduite lors de l'amplification. Ce phénomène est appelé «rétrécissement par le gain». En conséquence, la durée est plus grande en sortie du compresseur qu'en sortie de l'oscillateur, ici la largeur temporelle passe de 27 fs à 40 fs après amplification.

### 3.3 Réduction de la durée de l'impulsion

La durée de l'impulsion laser est un paramètre important dans la dynamique de l'explosion coulombienne. Ce paramètre influe sur la résolution temporelle des phénomènes étudiés. Partant de l'impulsion source de 40 fs, la propagation dans une fibre creuse remplie d'argon permet d'augmenter la largeur spectrale de l'impulsion. La remise en phase des différentes composantes spectrales donne alors une impulsion plus brève que l'impulsion initiale, suivant le principe décrit par Nisoli et coll. [4] et modifié par Sartania et coll. [5].

La figure 3.6 montre comment l'impulsion laser est focalisée à l'entrée de la fibre. Le mode de l'impulsion laser est alors couplé à celui de la fibre. Dans la fibre creuse, le faisceau laser se propage suivant les modes propres de la

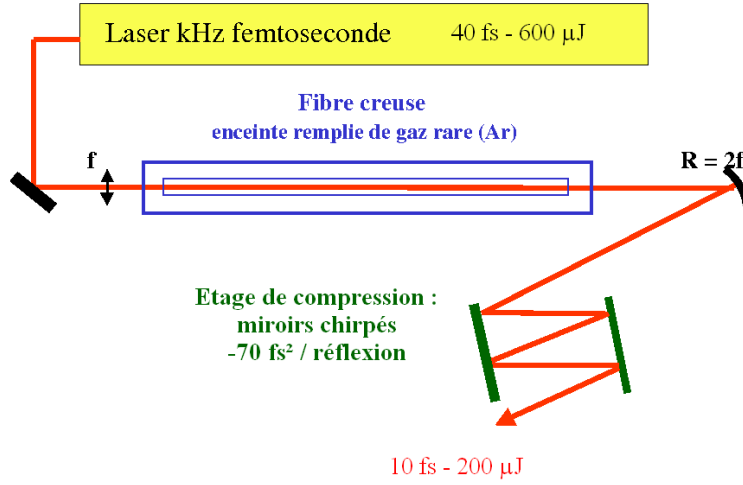


FIG. 3.6 – Schéma du principe de réduction de la durée d'impulsion par la propagation dans une fibre creuse remplie d'argon.

fibre, qui sont de type électrique, magnétique ou hybride. Le mode transverse présentant le moins de perte est le mode hybride  $\text{EH}_{11}$ . D'après la figure 3.7, le couplage entre le mode transverse de la fibre et le profil gaussien du laser en amont est de 98% lorsque le rapport  $w_0/a$  vaut 0.65 où  $w_0$  est le rayon à  $1/e^2$  du faisceau à l'entrée de la fibre et  $a$  le rayon intérieur de la fibre. La propagation de l'enveloppe temporelle  $A(z, t)$ , où  $z$  est l'axe de propagation, d'une impulsion laser d'une durée inférieure à 100 fs dans une fibre creuse obéit à une équation différentielle de type Schrödinger non-linéaire [52] :

$$\frac{\partial A}{\partial z} + \frac{\alpha}{2}A + i\frac{\beta_2}{2}\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} - \frac{\beta_3}{6}\frac{\partial^3 A}{\partial T^3} = i\gamma \left[ |A|^2 A + \frac{2i}{\omega_0} \frac{\partial}{\partial T} (|A|^2 A) \right], \quad (3.3)$$

où  $T$  est le temps propre de l'impulsion dans son référentiel et est donné par  $T = t - z/v_g$  avec  $v_g = 1/\beta'(\omega_0)$ , la vitesse de groupe. Les paramètres  $\beta_2$  et  $\beta_3$  sont les dérivées seconde et tierce de  $\beta(\omega_0)$ , la constante de propagation (partie réelle du vecteur d'onde). Le coefficient non-linéaire  $\gamma = n_2\omega_0/cA_{eff}$  dépend respectivement de l'indice non-linéaire  $n_2$  du gaz, de la pulsation centrale  $\omega_0$ , de la vitesse de la lumière  $c$  et de l'aire efficace du faisceau  $A_{eff}$ . Par approximation, cette aire peut être définie par  $A_{eff} = \pi a^2$  où  $a$  est le rayon interne de la fibre. En sortie de fibre, les composantes spectrales sont remises en phase par réflexion sur des miroirs chirpés.

Les prochains paragraphes présentent les phénomènes physiques importants affectant l'impulsion laser lors de sa propagation dans la fibre puis



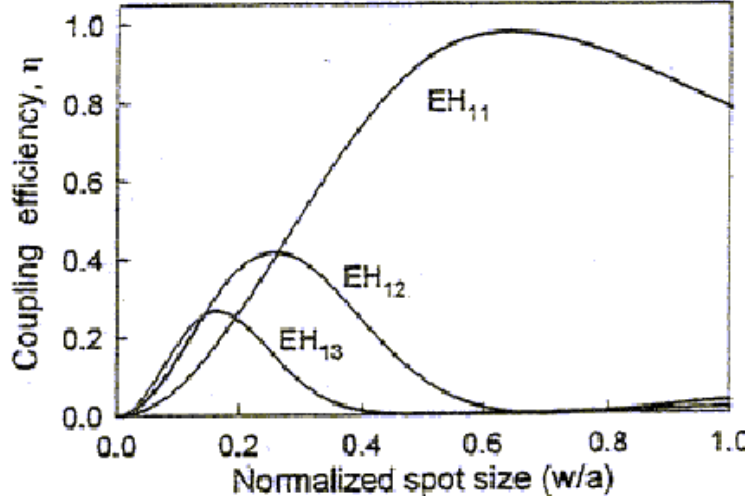


FIG. 3.7 – Coefficient de couplage  $\eta$  entre le mode gaussien de l'impulsion laser et différents modes de la fibre en fonction du rapport  $w_0/a$  [53].

détaillent le principe et l'utilisation des miroirs chirpés.

### 3.3.1 Automodulation de phase

Le faisceau issu de la source laser est envoyé dans une fibre creuse remplie d'argon. Dans ce milieu, et pour des éclaircements suffisamment intenses, apparaît un effet non-linéaire créant de nouvelles fréquences, l'automodulation de phase. La fibre servant de guide d'onde, l'élargissement spectral est spatialement homogène. La modulation de phase due à l'effet Kerr optique est à l'origine de cet effet. Suivant l'équation 3.2, le terme non linéaire  $n_2 I(t)$  de l'indice du milieu fait apparaître une composante temporelle due à l'éclaircissement. Dans ce cas, la phase de l'onde s'écrit :

$$\phi = (n + n_2 I(t)) \frac{\omega_0}{c} L \quad (3.4)$$

où  $L$  est la longueur de la fibre. Lorsque les pertes et la dispersion sont négligées, l'équation (3.3) devient

$$\frac{\partial A}{\partial z} = i\gamma |A|^2 A. \quad (3.5)$$

Cette équation différentielle donne une solution perturbative de la forme

$$A(z, T) = A_0 \exp(i\gamma |A(0, T)|^2 z) = A_0 \exp(i \frac{\omega_0}{c} n_2 z I(0, T)). \quad (3.6)$$

Cette forme montre que le module de l'enveloppe de l'onde  $|A(z, T)|$  ne change pas alors que la phase dépend de son propre éclaircissement, d'où le terme d'automodulation de phase. Du fait de la relation temps-fréquence donnée par la transformée de Fourier, cette dépendance de la phase implique que la fréquence instantanée de l'impulsion est continuellement modifiée suivant :

$$\omega_{inst} = -\frac{\partial\phi}{\partial T} = \omega_0 - \frac{\omega_0 n_2 z}{c} \frac{dI(0, T)}{dT}. \quad (3.7)$$

La création des nouvelles fréquences dépend donc de la dérivée de l'intensité par rapport au temps. Dans l'hypothèse d'une intensité d'allure gaussienne, sa dérivée temporelle aura donc deux extrêma, situés en amont et en aval du pic central. C'est la raison pour laquelle l'automodulation de phase élargit le spectre de l'impulsion.

### 3.3.2 Dispersion de temps de groupe

La dispersion de temps de groupe apparaît lorsque la durée des impulsions est suffisamment courte, en général inférieure à la picoseconde. Cette dispersion chromatique se manifeste à travers la dépendance fréquentielle de l'indice  $n(\omega)$  du milieu. La grande largeur spectrale implique que la dispersion de temps de groupe doit être prise en compte. En effet, les différentes composantes spectrales n'ont pas la même vitesse à cause de la dépendance de l'indice en fonction de la longueur d'onde. Chacune parcourt la même distance en un temps différent, appelé temps de groupe. Ce temps varie d'une longueur d'onde à une autre ; c'est pourquoi ce phénomène est appelé dispersion de temps de groupe.

La dispersion de temps de groupe provient de la phase spectrale de l'impulsion  $\phi(\omega)$  qui peut s'écrire suivant un développement de Taylor autour de la pulsation centrale  $\omega_0$  [52]

$$\phi(\omega) = \phi(\omega_0) + \phi_1(\omega - \omega_0) + \frac{\phi_2}{2}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\phi_3}{6}(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (3.8)$$

avec

$$\phi_n = \left. \frac{d^n \phi}{d\omega^n} \right|_{\omega=\omega_0}. \quad (3.9)$$

Le premier terme est une constante tandis que le deuxième représente le délai temporel de l'impulsion. La dispersion de temps de groupe est  $\phi_2$ , la dérivée seconde de la phase et est le terme de plus bas ordre responsable de la dispersion des composantes spectrales de l'impulsion laser.

### 3.3.3 Post-compression

La compression temporelle consiste à remettre en phase toutes les composantes spectrales de l'impulsion en sortie de fibre creuse. Celles-ci ont en effet été déphasées sous l'effet de la dispersion de temps de groupe lors du passage dans la fibre. Le rôle du système de post-compression est donc d'introduire une dispersion de temps de groupe opposée à celle que possède l'impulsion laser, de sorte que la phase de l'impulsion soit ensuite linéaire.

Il existe plusieurs systèmes pouvant jouer ce rôle. Dans l'amplification à dérive de fréquence de la source laser kHz, le compresseur, décrit dans le paragraphe 3.2, est composé d'une paire de réseaux pour introduire cette dispersion. Cette solution n'est pas retenue ici à cause des pertes d'énergie (environ 50%) dues au double passage dans les réseaux et du large spectre de l'impulsion qui nécessiterait l'utilisation de réseaux de très grande taille. L'alternative est d'effectuer la post-compression grâce à des miroirs à dérive de fréquence ou miroirs dits «chirpés», de l'anglais «chirped mirror».

Un miroir «chirpé» est un miroir multi-couches hautement réfléchissant et dont la dispersion de temps de groupe est négative et constante sur une large bande spectrale, adaptée à celle de l'impulsion laser. Chaque miroir est constitué d'une alternance de couches de  $\text{SiO}_2$  d'indice faible et de  $\text{TiO}_2$  d'indice fort. L'épaisseur des couches croît avec la profondeur de celles-ci pour une valeur moyenne d'un quart de longueur d'onde. Les couches superficielles réfléchissent de préférence les photons de courte longueur d'onde alors que les couches situées en profondeur réfléchissent les photons de grandes longueurs d'onde. Le chemin optique des composantes «bleues» est ainsi plus court et permet à ces dernières de rattraper leur retard de temps de groupe (voir la figure 3.8).

## 3.4 Outils de diagnostic laser

### 3.4.1 Profil spectral

Le spectromètre sert à mesurer l'intensité de l'impulsion en fonction de la longueur d'onde  $I(\lambda)$  ou, de manière équivalente,  $|\tilde{E}(\nu)|^2$ , où  $\tilde{E}(\nu)$  est la transformée de Fourier du champ électrique  $E(t)$  de l'onde. Une fibre optique intercepte le faisceau et le conduit vers le spectromètre. Le traitement numérique et l'affichage des données du spectromètre sont effectués par un ordinateur. La figure 3.9 donne un exemple de spectre que l'on peut obtenir. Les pics caractéristiques de l'automodulation de phase induisant l'élargissement de la largeur spectrale sont visibles. Ici, le spectre s'étale sur 200 nm.

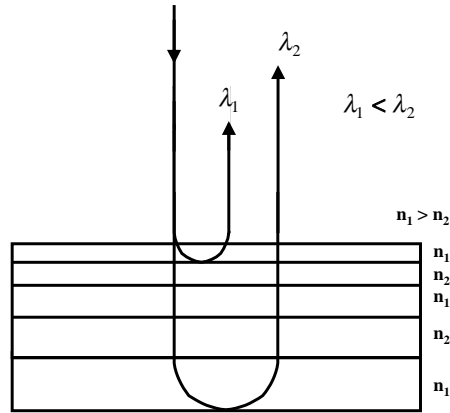


FIG. 3.8 – Coupe transversale d'un miroir «chirpé» dispersif et son action sur deux composantes spectrales d'une impulsion laser de longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  différentes où  $\lambda_1$  serait une composante «bleue» et  $\lambda_2$  une composante «rouge» de l'impulsion laser.

### 3.4.2 Caractéristiques spatiales

La distribution de l'éclairement d'un faisceau laser selon l'axe  $z$  de propagation et la coordonnée radiale  $r$  peut généralement s'écrire

$$I(r, z) = I_0 \left( \frac{w_0}{w(z)} \right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{2r^2}{w(z)^2}\right), \quad (3.10)$$

où  $I_0$  est l'éclairement crête et  $w_0$  le rayon du faisceau défini comme le rayon pour lequel l'éclairement vaut  $I_0/e^2$ . Quant au rayon suivant l'axe de propagation  $z$ , il suit la formule

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(M^2 \frac{\lambda z}{\pi w_0^2}\right)^2}, \quad (3.11)$$

avec la longueur d'onde  $\lambda$  et  $M^2$ , un facteur quantifiant l'écart du faisceau caractérisé au faisceau gaussien idéal, auquel cas  $M^2 = 1$  [54, 55]. Pour un faisceau non idéal,  $M^2$  est plus grand que 1. Alors, le faisceau laser diverge plus et, par conséquent, se focalise moins bien. Si le faisceau laser est focalisé par une optique de focale  $f \gg \lambda$ , le rayon minimal est donné par

$$w_0 = M^2 \frac{\lambda f}{\pi w(f)}, \quad (3.12)$$

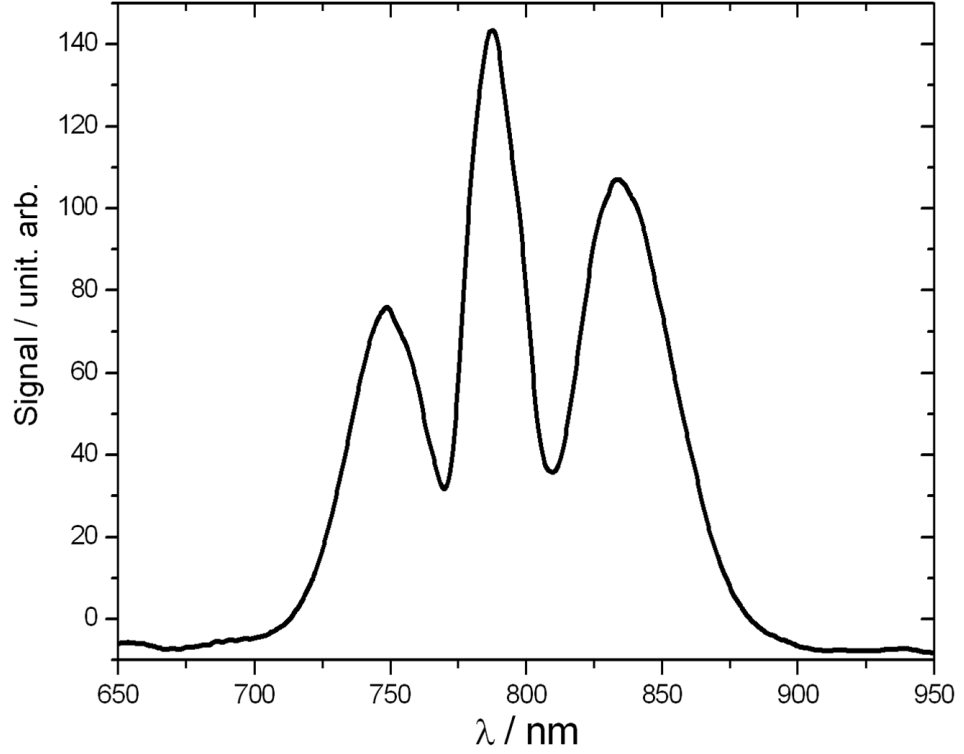


FIG. 3.9 – Profil spectral de l'impulsion laser en sortie de fibre.

où  $w(f)$  est le rayon du laser à l'entrée de l'optique.

La valeur de  $M^2$  est mesurée par interpolation de l'équation 3.11 dont les données sont obtenues après la mesure de  $w(z)$  pour des valeurs  $z$  différentes et par focalisation du faisceau avec une lentille de longue focale. Le seul paramètre restant à déterminer est l'éclairement crête  $I_0$  de la formule 3.10. Son calcul nécessite la mesure de l'énergie totale  $E_{tot}$  grâce à un calorimètre, la détermination du profil spatial  $I(r, z)$  et celle du profil temporel  $f(t)$  :

$$E_{tot} = 2\pi \int I(r, z) r dr \int f(t) dt. \quad (3.13)$$

Dans le cas d'une enveloppe gaussienne, l'éclairement crête vaut

$$I_0 = 4\sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \frac{E_{tot}}{\pi w_0^2 \tau} \simeq 1,88 \frac{E_{tot}}{\pi w_0^2 \tau}, \quad (3.14)$$

où  $\tau$  est la largeur temporelle à mi-hauteur en éclairement de l'impulsion laser. De par les fluctuations du laser en énergie totale, éclairement, largeur

temporelle et profil spatial, l'incertitude relative sur l'éclairement crête est estimé à 30%. Les éclairements mentionnés dans ce manuscrit sont exprimés en éclairement maximum  $I_0$ .

### 3.4.3 Autocorrélation interférométrique

La mesure directe d'une durée d'impulsion inférieure à la picoseconde est impossible avec les méthodes d'électronique rapide. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser une autre méthode de caractérisation. La technique choisie repose sur des méthodes optiques indirectes d'autocorrélation par doublage de fréquence dite autocorrélation à  $2\omega$ . Le signal d'autocorrélation est obtenu en utilisant un interféromètre de Michelson qui fournit deux impulsions décalées d'un délai  $\tau$  variable comme le montre la figure 3.10. Les impulsions à  $t$  et à  $t - \tau$  sont focalisées dans un cristal doubleur de fréquence.

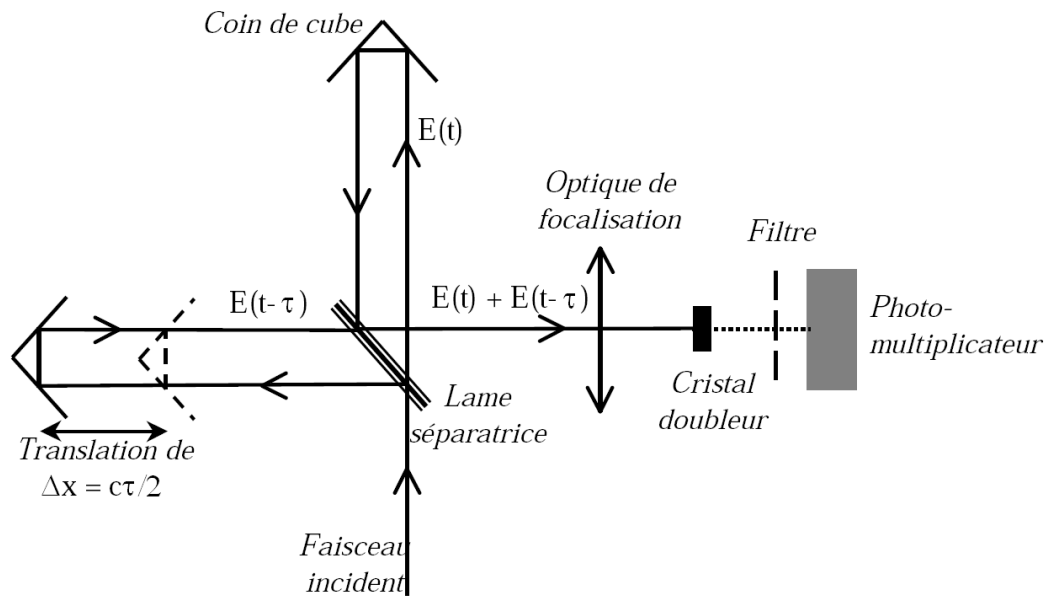


FIG. 3.10 – Schéma de principe de l'autocorrélateur interférométrique.

Le signal à  $2\omega$  est isolé grâce à un filtre et intégré dans le temps par un photomultiplicateur ou une photodiode. Lorsque les deux impulsions sont colinéaires, leur signal d'interférence est alors doublé et détecté : on parle d'autocorrélation interférométrique. Le signal à  $2\omega$  est proportionnel à

$$g(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |(E(t) + E(t - \tau))|^4 dt. \quad (3.15)$$

où  $E(t)$  est le champ électrique de l'impulsion.

Seule une hypothèse sur la fonction mathématique décrivant le profil temporel de l'impulsion permet d'évaluer la durée des impulsions. Les profils les plus fréquemment utilisés sont les profils gaussien et sécante hyperbolique élevée au carré. Les caractéristiques d'un tracé d'autocorrélation interférométrique sont accessibles en développant la formule 3.15 avec un champ électrique  $E(t) = A(t) \cdot \exp(-i [\omega_0 t + \phi(t)])$ . Alors, quatre termes apparaissent :

$$\begin{aligned}
 g(\tau) &= \int_{-\infty}^{+\infty} 2.A(t)^4 & (3.16) \\
 &+ \int_{-\infty}^{+\infty} 4.A^2(t).A^2(t - \tau)dt \\
 &+ \int_{-\infty}^{+\infty} 4.A(t).A(t - \tau).[A^2(t) + A^2(t - \tau)].\cos [\omega_0.\tau + \phi(t) - \phi(t - \tau)] dt \\
 &+ \int_{-\infty}^{+\infty} 2.A^2(t).A^2(t - \tau).\cos 2 [\omega_0.\tau + \phi(t) - \phi(t - \tau)] dt.
 \end{aligned}$$

Le premier terme correspond au fond continu dû aux deux impulsions qui ne se recouvrent pas. Le deuxième terme est proportionnel à l'autocorrélation intensimétrique, autre méthode de mesure de la durée de l'impulsion. Les troisième et quatrième termes font apparaître les termes d'interférences aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ , issues du doublement de fréquence. Le profil de l'autocorrélation interférométrique est donc sensible à la phase  $\phi(t)$  de l'impulsion sans pour autant permettre de la déterminer avec certitude. Un rapport entre le fond, lorsque les deux impulsions ne se recouvrent pas et le maximum, où les interférences sont constructives et maximales, de  $1/8$  caractérise un tracé d'autocorrélation.

Pour une porteuse  $\omega_0$  à 800 nm, les franges d'interférences sont séparées d'un délais  $\tau_0 = 2,7$  fs. La figure 3.11 présente le signal d'autocorrélation d'une impulsion laser de durée 10 fs. La durée de l'impulsion peut être extraite du signal d'autocorrélation en faisant une hypothèse de forme gaussienne pour le profil temporel. L'ajustement de la largeur de la gaussienne en fonction de la trace mesurée donne alors la durée recherchée. Une autre méthode consiste à calculer le profil d'autocorrélation à partir du spectre en longueur d'onde. Le paramètre d'ajustement à la mesure est cette fois-ci la phase spectrale. Lorsque l'impulsion est bien compressée, une hypothèse de phase spectrale nulle donne en général de bons résultats.

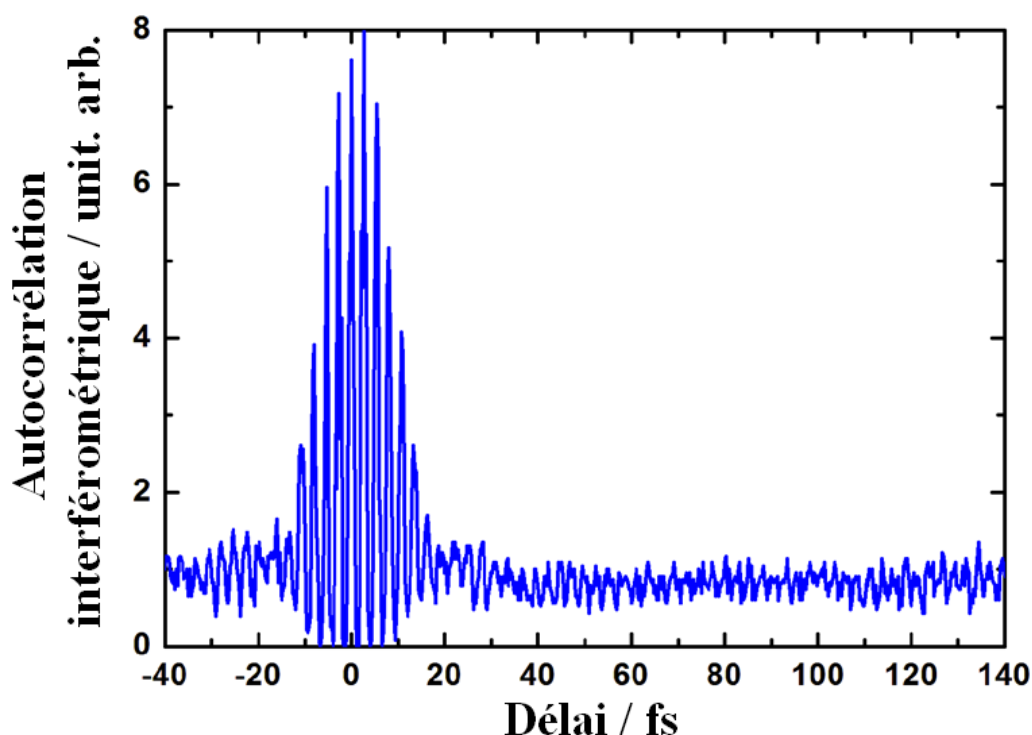


FIG. 3.11 – Signal d'autocorrélation interférométrique d'une impulsion laser de 10 fs de durée.

### 3.5 Détection d'ions

La détection des fragments, produits lors de l'interaction de l'impulsion laser avec la molécule, est effectuée grâce à un spectromètre de masse de type Wiley-McLaren [56]. Cet instrument permet de séparer temporellement les ions en fonction du rapport entre leur masse et leur charge. De plus, il permet de remonter à l'impulsion initiale des fragments. Par conséquent, il sera possible de déterminer la distribution d'énergie cinétique de ces fragments. Cependant, les ions ainsi détectés le sont indistinctement de la voie de fragmentation qu'ils ont empruntée. Cette ambiguïté est levée grâce à une méthode statistique basée sur les corrélations entre les signaux d'ion issus d'une même voie. Cette méthode, appelée méthode de covariance, sert à identifier à quelle voie de fragmentation appartient les différents types d'ion détectés.



### 3.5.1 Spectromètre de masse à temps de vol

#### Structure du spectromètre

La figure 3.12 représente la structure du spectromètre à temps de vol utilisé dans les expériences. Il est composé de trois parties : la zone d'extraction ou zone d'interaction, la zone d'accélération et la zone sans champ électrique. Les axes de propagation du laser et de détection sont orthogonaux. Dans une enceinte sous ultra-vide, sous une pression de vide résiduel de  $p \approx 3 \times 10^{-10}$  Torr, le laser et les molécules interagissent dans la zone d'extraction de 20 mm de longueur et délimitée par deux grilles à haut pouvoir de transmission ( $> 90\%$ ) et de 80 mm de diamètre reposant sur des supports de 120 mm de diamètre. Leur diamètre est alors suffisamment grand par rapport au point d'interaction pour que le champ électrique  $F_{ext}$  y soit uniforme.

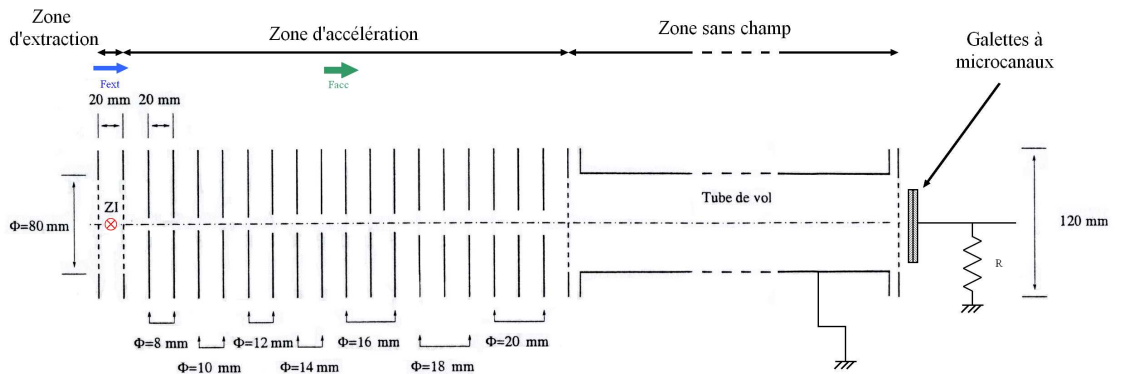


FIG. 3.12 – Structure du spectromètre de masse à temps de vol où apparaissent les trois zones d'extraction, d'accélération et sans champ électrique. Le lieu de focalisation du laser est symbolisé par le symbole ZI.

Les ions sont alors envoyés dans la zone d'accélération de 360 mm de longueur, permettant la linéarisation du temps de vol des ions jusqu'au détecteur en fonction de leur impulsion initiale, et la zone sans champ de 783 mm de longueur. Le champ électrique uniforme d'accélération est engendré par 17 électrodes planes de 120 mm de diamètre, espacées de 20 mm et percées d'un trou de 4 à 10 mm de rayon en leur centre. Les rayons relativement petits des diaphragmes permettent de réaliser un champ électrique constant sur la longueur de 360 mm. Par ailleurs, ils conduisent inévitablement à une discrimination angulaire des ions puisque seuls les ions émis dans la direction de l'axe du spectromètre sont détectés. La polarisation du champ électrique

par rapport à l'axe du spectromètre est réglée grâce à une lame  $\lambda/2$ . Les résultats présentés dans ce manuscrit utilisent une polarisation parallèle à l'axe. Ainsi, de même que dans la modélisation théorique unidimensionnelle, l'axe des molécules et de la polarisation sont confondus.

### Mesure des spectres de temps de vol

L'acquisition du temps de vol est déclenchée par le signal issu d'une photodiode rapide qui donne ainsi l'instant initial de création des ions détectés. Le temps de vol d'un ion de masse  $M$ , exprimée en unités de masse atomique, de charge  $Z$  et d'impulsion initiale nulle  $\vec{p} \approx 0$  s'écrit

$$T(M, Z, \vec{p} = 0) = \frac{\kappa}{U_{ext}^{1/2}} \sqrt{\frac{M}{Z}}, \quad (3.17)$$

où  $\kappa$  est une constante dépendant de la géométrie du spectromètre et  $U_{ext}$  est la tension électrique d'extraction. Si  $U_{ext}$  est exprimée en Volt,  $\kappa$  vaut  $17950 \text{ ns.V}^{1/2}.\text{u.m.a.}^{-1/2}$  pour le spectromètre utilisé. La structure de ce type de spectromètre permet d'obtenir une linéarité entre le temps de vol et la projection sur l'axe du spectromètre de l'impulsion des fragments avec une bonne précision. Cette linéarité provient de la relation précise entre les champs électriques d'extraction et d'accélération, dépendant de la géométrie des zones concernées [56].

Pour un ion d'impulsion initiale  $\vec{p}$ , de masse  $M$ , et de charge  $Z$ , le temps de vol devient

$$T(M, Z, \vec{p}) = T(M, Z, \vec{p} = 0) - \frac{|\vec{p}| \cos \theta}{ZeF_{ext}}, \quad (3.18)$$

où  $\theta$  est l'angle d'émission de l'ion par rapport à l'axe du spectromètre,  $e$  la charge élémentaire et  $F_{ext}$  l'intensité du champ électrique d'extraction. L'équation 3.18 montre que la relation de linéarité permet de remonter à la projection de l'impulsion initiale  $|\vec{p}| \cos(\theta)$  sur l'axe du spectromètre. Par ailleurs, la forte discrimination angulaire due à la structure du spectromètre de masse à temps de vol, ne détectant que les molécules ayant un angle  $\theta \simeq 0$ , permet de mesurer directement le module  $|\vec{p}|$  de l'impulsion du fragment. La figure 3.13 donne un exemple de temps de vol mesuré avec  $\text{H}_2$ . La structure en double pic visible pour les ions  $\text{H}^+$  vient du fait qu'un fragment peut être émis soit vers le détecteur soit dans la direction opposée. En effet, le module de l'impulsion d'un fragment émis vers le détecteur vaut  $p \cos \theta = p$  et celui d'un fragment émis à l'opposé vaut  $p \cos \theta = -p$ . Comme le montre la figure 3.14, les deux pics sont symétriques par rapport au temps de vol

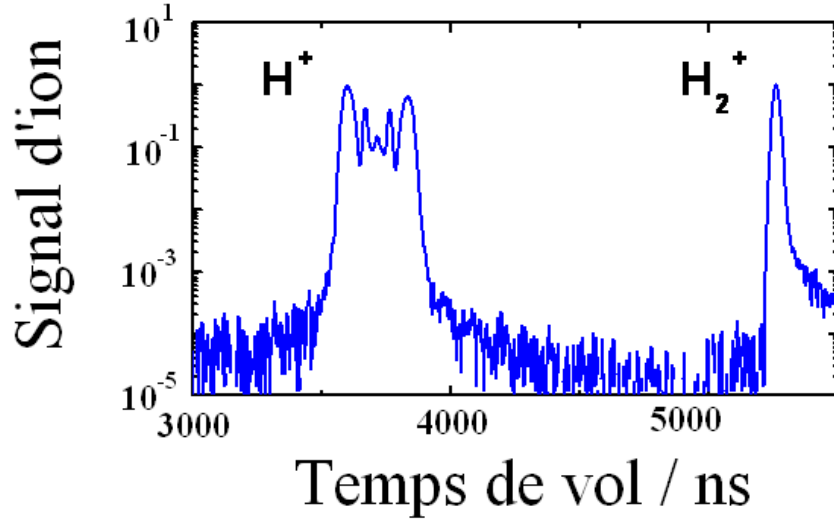


FIG. 3.13 – Exemple de spectre de temps de vol obtenu par dissociation de molécules  $H_2$  par une impulsion laser de durée 40 fs.

pour une impulsion initiale nulle. Les fragments émis vers le détecteur sont appelés «directs» ou «forward» en anglais et indicés  $f$ . Les fragments émis à l'opposé du détecteur sont appelés «réfléchis» ou «backward» en anglais et indicés  $b$ . Enfin, ces doubles pics ne sont pas symétriques en intensité car la divergence des ions émis et la forte discrimination angulaire font qu'une partie plus importante de fragments «réfléchis» n'est pas détectée. Les pics des spectres de temps de vol issus de ces ions «réfléchis» seront donc d'intensité légèrement plus faible que celle des fragments directs, comme le montre la figure 3.13.

### Distribution d'énergie cinétique des ions

L'équation 3.18 entre le temps de vol et le module  $p$  de l'impulsion d'un fragment permet d'obtenir le spectre d'énergie  $D_E(E)$  en fonction du spectre de temps de vol  $D_T(T)$  suivant :

$$D_T(T - T_0)dT = D_E(E)dE, \quad (3.19)$$

où l'énergie  $E$  est donnée par  $E = p^2/2m$ ,  $m$  étant la masse du fragment considéré, et  $T_0$  le temps de vol pour une impulsion initiale nulle. On obtient

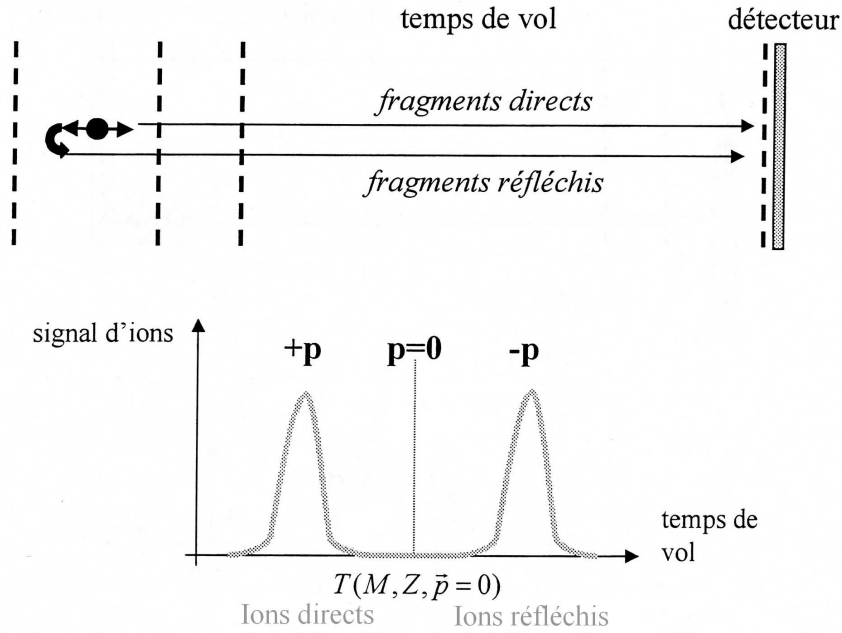


FIG. 3.14 – Structure en double pic des spectres de temps de vol des fragments émis suivant l'axe du spectromètre.

ainsi

$$D_E(E) = \frac{m}{(qF_{ext})^2} \frac{1}{|T - T_0|} D_T(T - T_0), \quad (3.20)$$

où  $q = Ze$  est la charge de l'ion. La figure 3.15 présente un exemple de distribution d'énergie cinétique des protons issus de l'interaction d'une impulsion laser intense avec  $H_2$ . Les différentes voies de fragmentation sont ensuite identifiées par la méthode statistique dite de covariance présentée au paragraphe 3.5.2.

### Résolution en énergie du spectromètre

D'après l'équation 3.18, l'incertitude relative sur la mesure de l'énergie cinétique des ions  $\Delta E/E$  provient de la relation

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \frac{\Delta T}{|T - T_0|}, \quad (3.21)$$

pour une incertitude  $\Delta T$  sur la mesure du temps de vol. Plus le champ électrique d'extraction est faible, meilleure est la résolution en énergie cinétique.

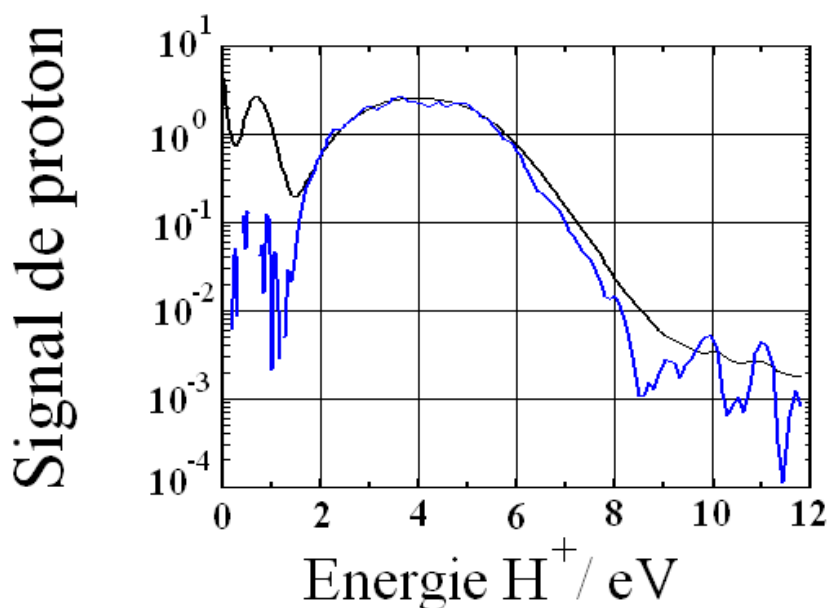


FIG. 3.15 – Exemple de spectre d'énergie cinétique de protons issus de l'interaction de  $H_2$  avec une impulsion laser intense. Le spectre en trait noir représente le signal total des ions détectés. Le spectre en trait bleu est celui des protons appartenant à la voie  $H^+ + H^+$  déterminé par la méthode de covariance.

Cependant, il faut trouver un compromis afin de garder une bonne efficacité de collection des fragments.

L'incertitude  $\Delta T$  inclut le déclenchement de la mesure du temps de vol par la photodiode rapide, la bande passante et la période d'échantillonnage de l'oscilloscope ainsi que la stabilité des alimentations de tension. Compte tenu de l'ensemble de ces paramètres, l'incertitude sur l'énergie cinétique  $\Delta E/E$  est estimée à  $\pm 5\%$

### 3.5.2 Méthode de covariance

L'analyse des spectres de temps de vol ne permet pas de distinguer l'origine physique des différents fragments détectés et en particulier l'appartenance des fragments aux différentes voies de fragmentation. Il faut donc recourir à une méthode expérimentale supplémentaire pour déterminer la voie de fragmentation et donc l'ion moléculaire précurseur des ions détectés. Dans le cadre de l'étude des excitations induites par un laser intense, le nombre

d'événements par tir est, en règle générale, plus grand que un, même pour les très basses pressions utilisées. Ainsi, la méthode de multicoïncidence n'est pas applicable. La méthode de covariance permet de surmonter cette limite. Elle a été proposée pour la première fois par Frasinski et coll. en 1989 [57].

### Principe de la méthode

La méthode de covariance est une méthode statistique basée sur l'analyse des signaux des fragments. Considérons la voie  $H_2 \longrightarrow H^+ + H^+ + 2 e^-$ . Si un proton est détecté alors la probabilité d'en détecter un deuxième n'est pas nulle. Sur plusieurs tirs laser la corrélation entre les protons issus de cette voie donnera une valeur positive. Cette opération doit être répétée pour toutes les paires d'ions possibles.

Le signal d'ion, considéré comme une variable aléatoire  $X(T)$  en fonction du temps de vol  $T$ , permet de calculer le coefficient de covariance  $C_2(T_1, T_2)$  selon

$$\begin{aligned} C_2(T_1, T_2) &= \langle (X(T_1) - \langle X(T_1) \rangle)(X(T_2) - \langle X(T_2) \rangle) \rangle \\ &= \langle X(T_1)X(T_2) \rangle - \langle X(T_1) \rangle \langle X(T_2) \rangle, \end{aligned} \quad (3.22)$$

soit :

$$C_2(T_1, T_2) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N X_n(T_1)X_n(T_2) - \left[ \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N X_n(T_1) \right] \left[ \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N X_n(T_2) \right], \quad (3.23)$$

où  $N$  est le nombre total de tirs laser et l'indice  $n = 1, 2, \dots, N$  représente le  $n$ -ième tir. Ainsi  $X_n(T)$  est le signal d'ion enregistré au temps de vol  $T$  pour le  $n$ -ième tir. Lorsque tous les ions sont détectés,  $N = 50000$  tirs suffisent. Cependant, la discrimination angulaire du spectromètre introduit une perte non négligeable de signal et conduit à augmenter le nombre  $N$  de tirs jusqu'à  $10^6$  pour obtenir une bonne statistique. Toutefois, la récurrence de 1 kHz du laser permet des temps d'acquisition relativement courts. Le critère de convergence est tel que l'expérience est arrêtée lorsque le coefficient de covariance  $C_2(T_1, T_2)$  ne varie plus avec le nombre de tirs.

La covariance pour tous les couples  $(T_1, T_2)$  se présente sous forme d'une carte en fausses couleurs illustrée par la carte de la figure 3.16 enregistrée avec  $H_2$ . Les deux spectres de protons  $X(T_1)$  et  $X(T_2)$  étant mesurés par le même détecteur, la carte est symétrique par rapport à la droite  $T_1 = T_2$ . Cette carte représente la différence entre les fragments corrélés  $\langle X(T_1)X(T_2) \rangle$  et les fragments non corrélés  $\langle X(T_1) \rangle \langle X(T_2) \rangle$ . Lorsque  $C_2(T_1, T_2)$  est nul, les ions, arrivés aux temps  $T_1$  et  $T_2$  ne proviennent pas de la même voie de fragmentation. Lorsqu'il ne l'est pas, les deux ions concernés sont corrélés.

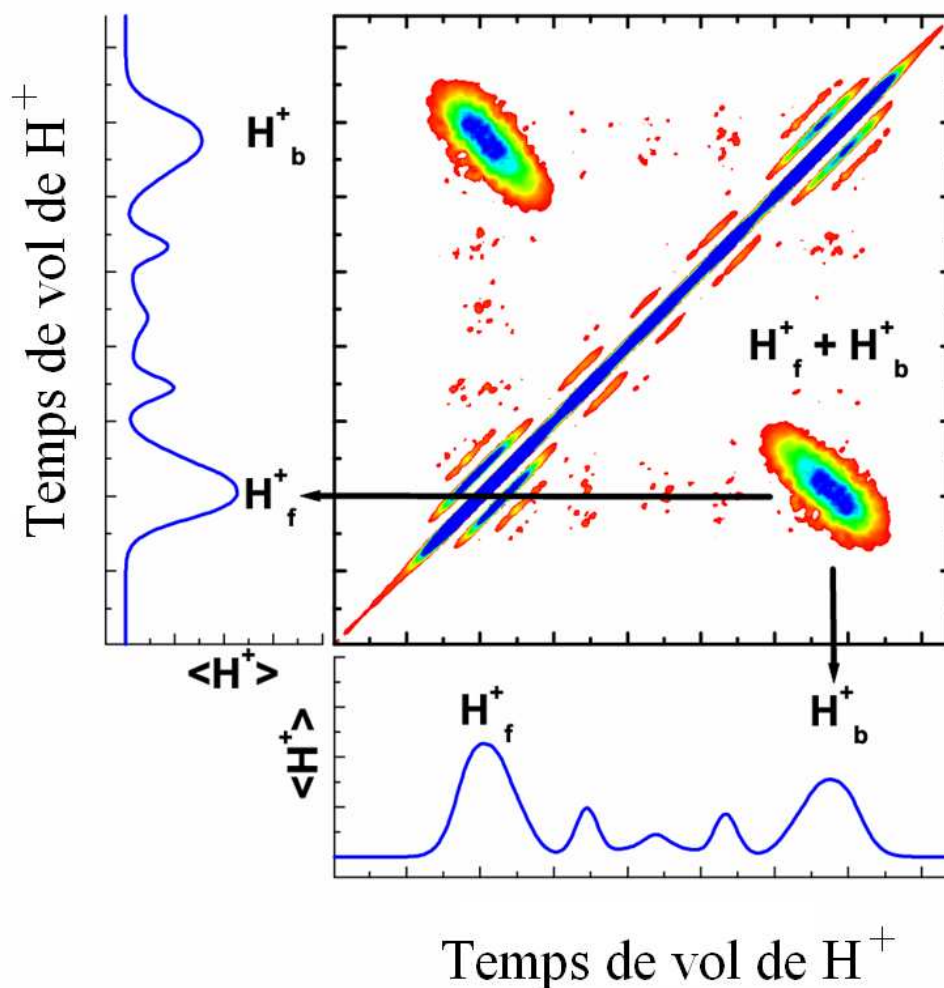


FIG. 3.16 – Exemple de carte de covariance enregistrée avec H<sub>2</sub>.

La forme et l'orientation des «îlots» de corrélation sont déterminées par l'équation 3.18 et par la loi de conservation de l'impulsion. Comme l'impulsion initiale de la molécule est quasiment nulle, les signaux de covariance sont situés sur une droite  $T_1 + T_2 = \text{constante}$  comme c'est le cas sur la figure 3.16. La vérification de la conservation de l'impulsion constitue donc un contrôle efficace de la méthode.

### Détermination des voies de fragmentation

Les «îlots» de covariance permettent d'identifier les couples de fragments issus des mêmes voies de fragmentation. La figure 3.16 fait apparaître la corrélation des ions  $H_f^+$  émis vers le détecteur avec les ions  $H_b^+$  émis à l'opposé. Cela permet ainsi d'identifier la voie  $H^+ + H^+$ . Par contre, les pics d'ion  $H^+$  situés entre les ions  $H_f^+$  et  $H_b^+$  dans le spectre de temps de vol ne sont corrélés à aucun autre pic d'ion  $H^+$ . Ils proviennent donc de la voie  $H^+ + H$ , où l'atome neutre  $H$  n'est pas détecté. Le spectre en énergie d'une voie de fragmentation est obtenu grâce à la carte de covariance de manière similaire à la conversion des spectres de temps de vol en distribution d'énergie cinétique à la différence près que l'on aura, cette fois, identifié l'îlot correspondant auparavant. La coupe de cet îlot dans la direction de conservation de l'impulsion donne, en projetant la courbe obtenue sur l'axe du temps de vol, le spectre de temps de vol correspondant. Ce dernier est transformé en distribution d'énergie cinétique en utilisant la relation 3.20 mais en remplaçant la distribution temporelle  $D_T(T - T_0)$  par le coefficient de covariance  $C_2(T_1, T_2)$ . La courbe en tiret de la figure 3.15 montre le signal des protons issus de la voie  $H^+ + H^+$ .





# Chapitre 4

## Effet de la durée d'impulsion

### 4.1 Introduction

Au cours des années et des avancées en physique des lasers, la durée des impulsions laser a très fortement diminué. Profitant de cette tendance, de nombreuses études ont été menées en physique atomique et moléculaire avec une résolution temporelle accrue, du domaine des picosecondes [21, 58] à celui des femtosecondes [7, 59, 60] dans le domaine d'éclairement qui nous intéresse, soit  $10^{12}$  à  $10^{15}$  W.cm<sup>-2</sup>. Actuellement, les impulsions les plus brèves dans le domaine du proche infrarouge sont de 3,8 fs [6] pour une impulsion laser unique et 1,6 fs en train d'impulsions [61] pour ce même domaine d'éclairement. Les durées totales des impulsions s'approchant de la durée du cycle optique ( $\tau_{CO} = 2,67$  fs à 800 nm), le champ électrique  $E(t) = E_0.f(t). \cos(\omega.t + \varphi)$  dépend fortement de la différence de phase  $\varphi$  entre la porteuse et son enveloppe temporelle. Cette différence de phase est communément appelée phase absolue. Divers travaux, tant théoriques [62, 63] qu'expérimentaux [64, 65] montrent l'importance de cette phase absolue dans diverses branches de la physique atomique et moléculaire, comme la génération d'harmoniques d'ordre élevé [66, 67] ou le contrôle cohérent de l'émission d'électrons [68]. De plus, il est désormais possible de contrôler expérimentalement cette phase absolue via différentes techniques [69, 70].

Deux grandeurs sont utilisées ici pour définir la durée d'une impulsion :

- la largeur à mi-hauteur (ou LMH) en éclairement, exprimée en femtosecondes.
- la durée totale de l'impulsion, exprimée en cycles optiques.

Une impulsion laser centrée autour d'une longueur d'onde de 800 nm et de 10 cycles optiques de durée totale a une largeur à mi-hauteur en éclairement d'environ 10 fs, ce qui permet de faire un lien direct et simple entre la largeur

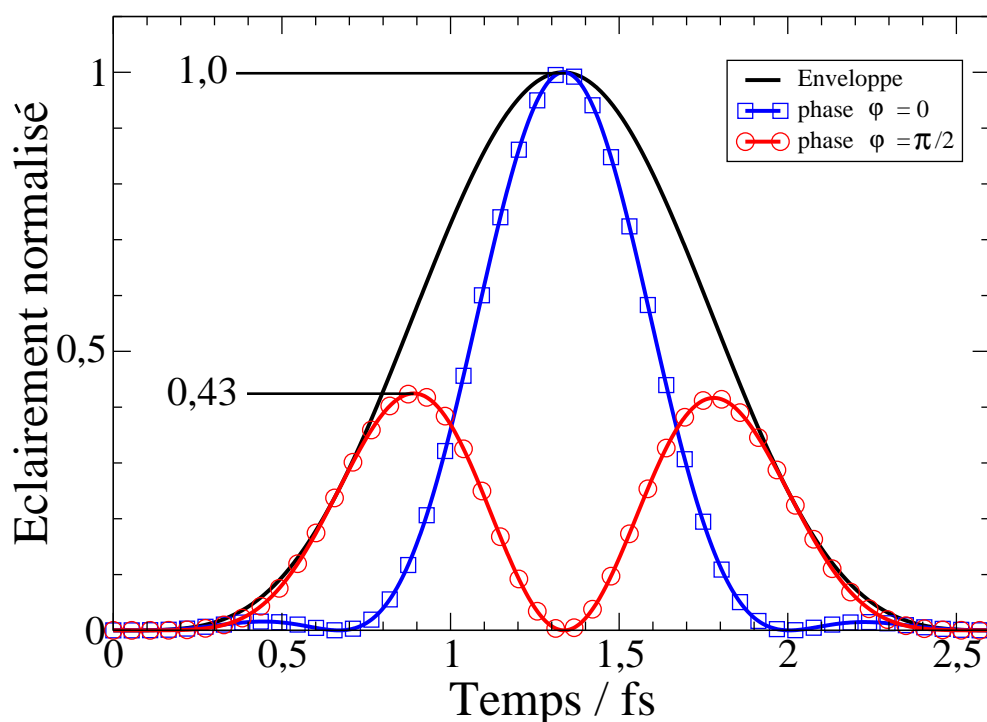


FIG. 4.1 – Éclairement d'une impulsion d'une durée totale de 1 cycle optique avec une phase absolue  $\varphi = 0$  et  $\varphi = \pi/2$ .

à mi-hauteur et la durée totale en cycles optiques.

La figure 4.1 montre l'éclairement normalisé en fonction du temps. Il s'agit d'une impulsion de 1 cycle optique de durée totale, l'une avec une phase absolue  $\varphi = 0$ , l'autre avec  $\varphi = \pi/2$  et leur enveloppe temporelle. Ce sont ces deux valeurs de la phase absolue qui engendreront les plus grandes différences dans la dynamique d'ionisation des molécules. Le maximum du premier éclairement est 1 puisque, par définition, il est en phase avec son enveloppe. Le maximum du deuxième éclairement n'est que de 0,43, tous les autres paramètres restant identiques.

Ce chapitre étudie tout d'abord l'effet de la durée d'impulsion sur les spectres d'énergie. La complémentarité entre les résultats théoriques et expérimentaux permet d'observer cette influence sur un intervalle en durée d'impulsion de 1 à 40 fs à  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . L'évolution des barycentres en fonction de la durée est ensuite analysée à cet éclairement et également à  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Ces résultats montrent une translation des spectres d'énergie vers les basses énergies cinétiques lorsque la durée de l'impulsion augmente.

Une analyse plus fine des spectres expérimentaux d'énergie est ensuite

effectuée afin de montrer que la molécule de dihydrogène peut constituer un moyen d'optimiser, *in situ*, la durée de l'impulsion.

Les outils théoriques sont également utilisés afin d'analyser les probabilités d'ionisation et la dynamique nucléaire des différentes espèces présentes,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2^+$  et  $\text{H}^+ + \text{H}^+$ , durant l'interaction avec l'impulsion laser. Les résultats sont présentés pour les impulsions de 1 et 10 fs et permettent de mieux comprendre les mécanismes aboutissant à la translation des spectres d'énergie.

Enfin, l'influence de la phase absolue sur les spectres d'énergie est étudiée à différentes durées. Pour des impulsions d'éclairement crête  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , cette étude montre que cette phase joue un rôle non négligeable pour des durées inférieures à 4 fs, déplaçant les spectres de plus de 1 eV. L'influence de la phase absolue est ensuite déterminée pour les éclaircissements de 2 et  $3 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Ces résultats montrent que la phase absolue a une influence similaire à ces éclaircissements. La translation des spectres d'énergie, causée par la variation de la phase absolue, diminue lorsque la durée de l'impulsion augmente.

## 4.2 Effet de la durée d'impulsion

Pour cette étude, les spectres d'énergie cinétique des protons obtenus pour différentes durées d'impulsion sont représentés sur les figures 4.2 et 4.3. La première présente les spectres d'énergie expérimentaux normalisés au pic d'explosion coulombienne. Pour plus de clarté, ces courbes expérimentales ont été amputées des énergies les plus basses, correspondant à la voie de fragmentation  $\text{H}^+ + \text{H}$  (dissociation de l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$ ). Dans ce manuscrit, les spectres d'énergie utilisant le signal d'ions total sont présentés après identification du pic d'ions  $\text{H}^+$  appartenant à la voie  $\text{H}^+ + \text{H}^+$  par la méthode de covariance.

La deuxième figure présente les distributions théoriques d'énergie cinétique normalisées, obtenues par calcul avec des impulsions de durée totale 1, 2, 4 et 11 cycles optiques. Un spectre, additionnel, centré autour de la plus haute énergie est issu de la projection, dans l'approximation soudaine, de la fonction d'onde vibrationnelle  $v = 0$  de  $\text{H}_2$  sur le potentiel coulombien (voir paragraphe 2.3.2). Ce spectre correspond à une explosion coulombienne s'effectuant à la distance internucléaire d'équilibre après l'éjection des deux électrons de la molécule en un temps infiniment court. Il peut donc être considéré comme engendré par une impulsion laser de type «pic de Dirac».

Effectuer la simulation avec une impulsion laser d'une durée de 40 fs n'a pas été possible pour plusieurs raisons. En premier lieu, le temps de calcul est proportionnel à la durée de l'impulsion. De plus, augmenter cette durée

a pour conséquence la propagation de la fonction d'onde sur une plus grande région de l'espace. Cette condition requiert d'augmenter la taille des grilles de calcul, ce qui demande des ressources plus importantes et, à nouveau, plus de temps de calcul.

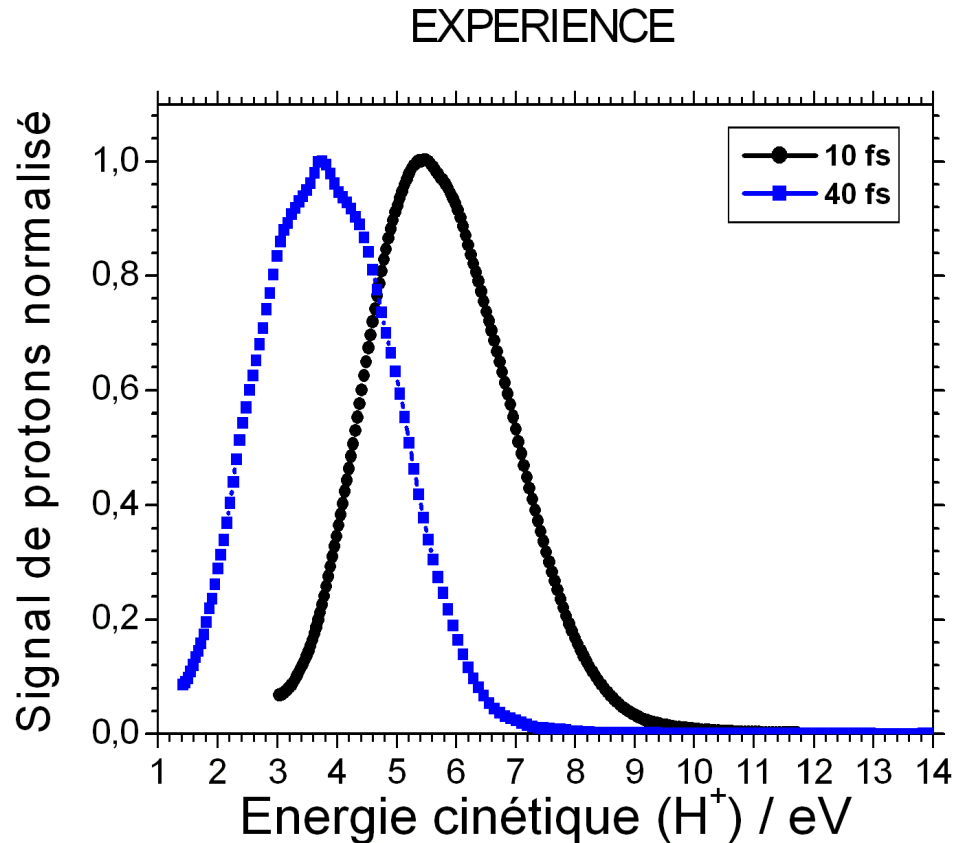


FIG. 4.2 – Spectres expérimentaux d'énergie cinétique de protons issus d'impulsions laser d'éclairement crête  $I = 8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et de durées 10 et 40 fs.

**Une translation claire des spectres vers les basses énergies est visible quand la durée des impulsions augmente.** Confirmant les travaux de Légaré et collaborateurs sur  $\text{D}_2$  [71], ceci indique que la distance internucléaire est de plus en plus grande au moment de l'explosion coulombienne et donc que la molécule a de plus en plus le temps de s'étirer à mesure que la durée de l'impulsion augmente.

Afin de quantifier cette translation, les barycentres des ajustements gaussiens des différents spectres d'énergie cinétique des protons ont été reportés sur la figure 4.4 en fonction de la durée totale de l'impulsion. Les barycentres

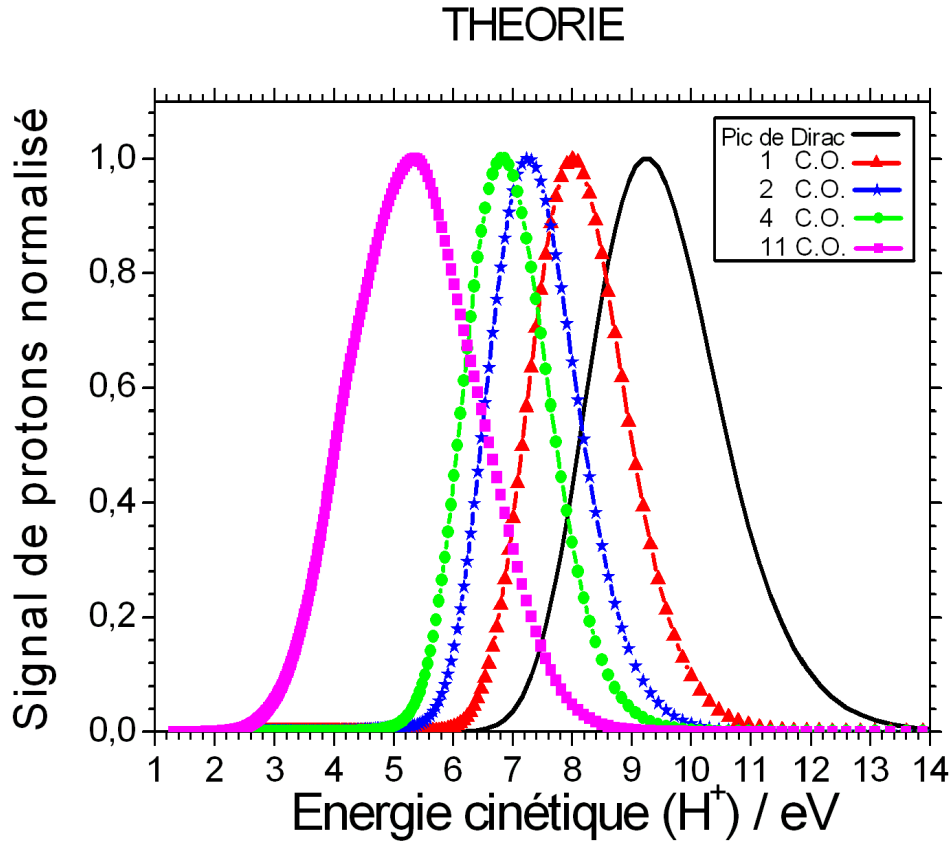


FIG. 4.3 – Spectres théoriques d'énergie cinétique de protons issus d'impulsions laser d'éclairement crête  $I = 8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et de phase absolue  $\varphi = 0$  de durée totale variant de 1 à 11 cycles optiques. Le spectre noté «pic de Dirac» représente le spectre qui serait obtenu pour une explosion coulombienne instantanée effectuée à partir de la fonction d'onde initiale de  $\text{H}_2$ ,  $\varphi_0$ , à l'état vibrationnel  $v = 0$ .

issus des calculs à phase absolue  $\varphi = 0$  sont représentés par les carrés noirs et les points expérimentaux sont représentés par les triangles rouges. Sur ces derniers, les écarts-type en durée et en «barycentre» ont été indiqués. L'évolution des barycentres suit alors une décroissance non linéaire.

Ce comportement change radicalement à  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  comme le montre la figure 4.5, de même type que la figure 4.4 mais pour un éclairement crête de  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Cette fois, le comportement du barycentre est de type quasi-linéaire. Ce changement de comportement est en fait tout à fait compatible avec l'existence de deux régimes différents, le premier à haut éclairement et le

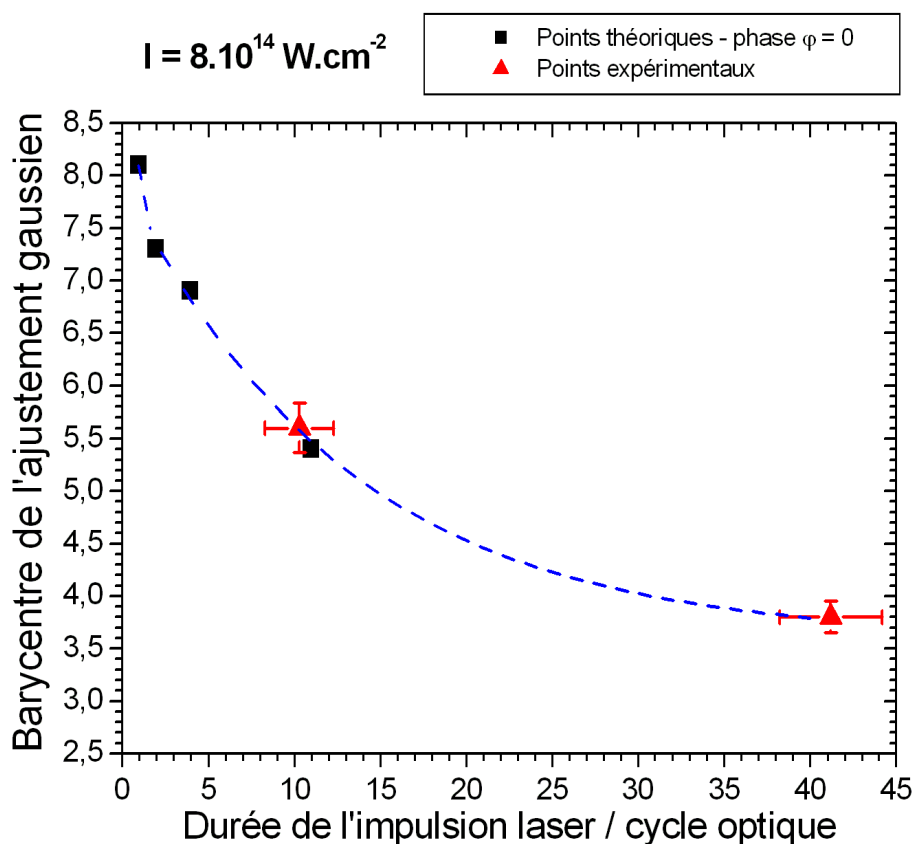


FIG. 4.4 – Évolution du barycentre des spectres d'énergie et son ajustement par une décroissance non linéaire pour des impulsions d'éclairement crête de  $I = 8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et de phase absolue  $\varphi = 0$ .

deuxième à bas éclairement, comme le montrera le chapitre 5. Lorsque l'éclairement est élevé, l'impulsion peut réaliser l'ionisation double de la molécule dans le même demi-cycle optique. En diminuant l'éclairement, l'impulsion n'est plus à même de réaliser l'ionisation double directement et cette ionisation se déroule alors sur plusieurs demi-cycles.

Les largeurs à mi-hauteur des spectres d'énergie des figures 4.2 et 4.3 varient. Large pour l'impulsion laser «pic de Dirac», elles rétrécissent lorsque la durée de l'impulsion augmente pour s'élargir à nouveau aux durées les plus longues. Cette variation est le résultat de deux effets antagonistes. Lorsque la durée de l'impulsion est très courte (1 ou 2 fs), le paquet d'ondes, localisé à faible distance internucléaire, est projeté sur une partie à pente forte de la courbe de potentiel de  $\text{H}^+ + \text{H}^+$ . De ce fait, le spectre d'énergie est étalé par

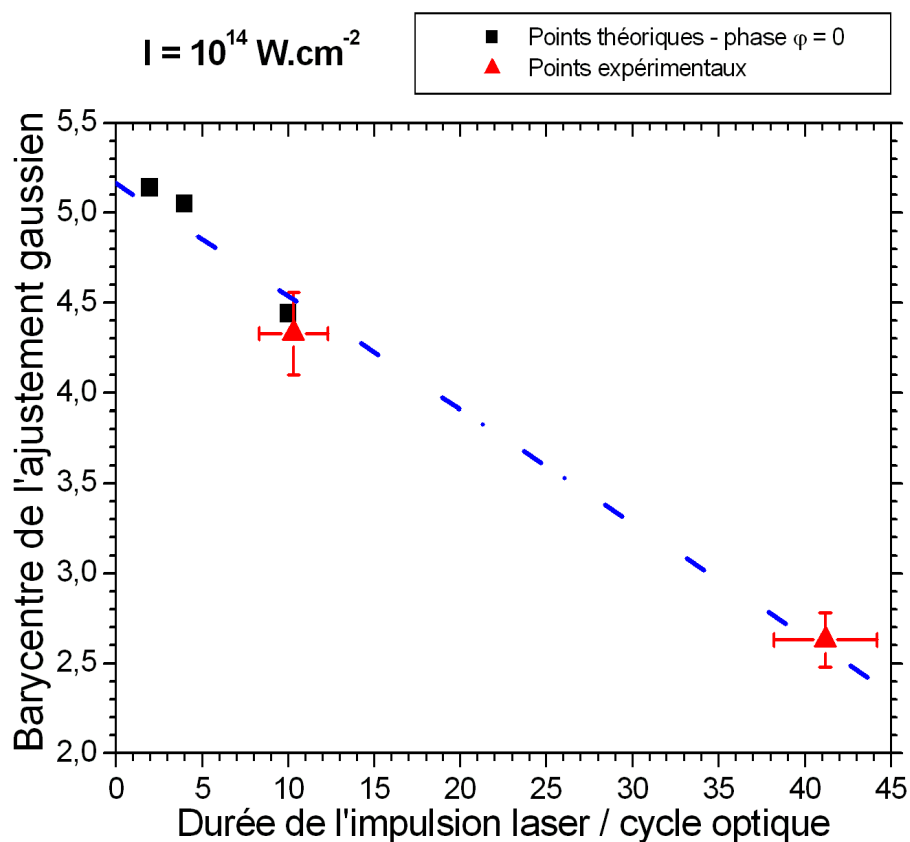


FIG. 4.5 – Barycentre des spectres d'énergie cinétique des protons issus d'impulsions d'éclairement crête de  $I = 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et de phase absolue  $\varphi = 0$  en fonction de la durée des impulsions. Un ajustement linéaire a été effectué à partir de ces données.

cette projection. Puis, lorsque la durée de l'impulsion augmente légèrement (4 à 6 fs), cet effet, et par conséquent la largeur du spectre d'énergie, s'amoindrit. Enfin, quand la durée de l'impulsion laser est nettement plus grande (supérieure à 8 fs), c'est, cette fois, le paquet d'ondes lui-même qui s'étale car ses différentes composantes n'ont pas la même vitesse.

Cet effet sur les largeurs à mi-hauteur est également la cause du comportement de même type mesuré sur les spectres expérimentaux d'énergie, présenté au paragraphe suivant.



### 4.3 Optimisation expérimentale

Comme indiqué dans le chapitre 3, la réduction de la durée de l'impulsion laser passe par une phase de compression temporelle où les composantes spectrales de l'impulsion sont remises en phase par l'introduction de dispersion de temps de groupe. Afin d'optimiser le réglage du dispositif expérimental, une surcompensation de cette dispersion est effectuée dans le compresseur. Ensuite, un ajustement fin de la dispersion est réalisé par la mise en place en amont de l'enceinte sous vide, d'une épaisseur de silice fondue de 0 à 5 mm, par pas de 1 mm, introduisant une dispersion de temps de groupe positive de  $36,1 \text{ fs}^2/\text{mm}$ . La figure 4.6 présente les 6 spectres expérimentaux d'énergie cinétique des protons issus des mêmes impulsions dont la durée de 10 fs est mesurée à l'autocorrélateur interférométrique.

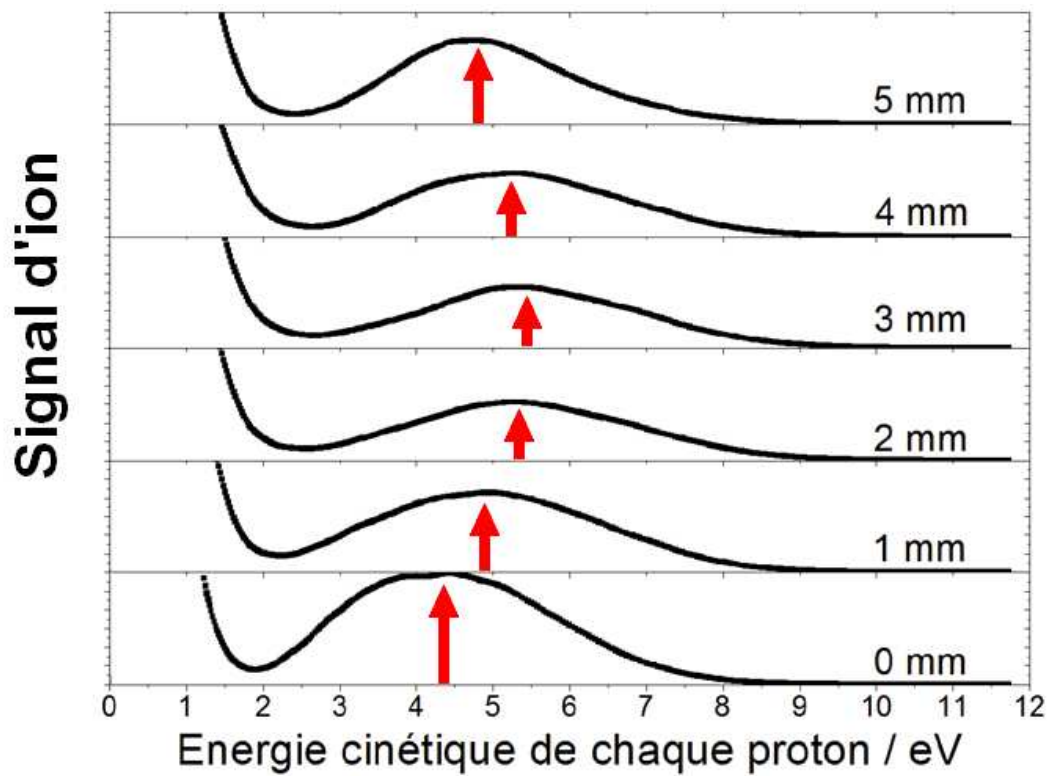


FIG. 4.6 – Spectre expérimentaux d'énergie cinétique de protons : optimisation *in situ* de la durée d'impulsion en compensant la dispersion de temps de groupe négative avec différentes épaisseurs de silice fondue de 0 à 5 mm. La durée de l'impulsion recomprimée avec une épaisseur de 3 mm est de 10 fs.

Les flèches rouges, sur cette figure, désignent les barycentres des pics d'explosion coulombienne. Ils sont également reportés sur la figure 4.7. L'écart maximal est de plus de 1 eV et l'épaisseur optimale de silice fondue est de 3 mm. Les autres épaisseurs correspondent à des durées d'impulsion plus longues. L'explosion coulombienne correspondante a donc lieu à une distance internucléaire moyenne plus grande. Ce raisonnement confirme les résultats théoriques observés au paragraphe 4.2 dans lequel les durées d'impulsion et les barycentres des spectres d'énergie sont liés.

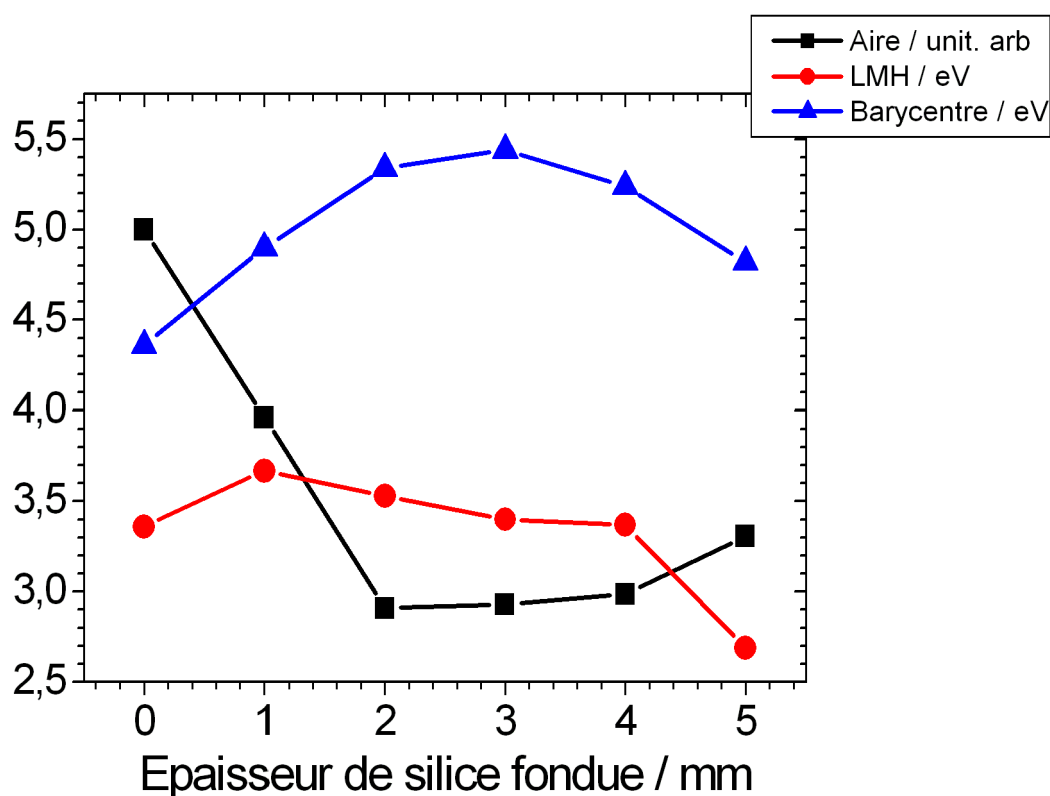


FIG. 4.7 – Paramètres caractéristiques des spectres d'énergie de la figure 4.6 en fonction de l'épaisseur de silice fondue : (▲) rappel du barycentre des spectres, (●) largeur à mi-hauteur et (■) nombre relatif d'ions entre 2 et 9 eV.

La figure 4.7 rassemble trois grandeurs physiques issues des spectres d'énergie en fonction de l'épaisseur de silice fondue. Tout d'abord, les barycentres discutés plus haut y sont rappelés. Ensuite, les largeurs à mi-hauteur sont représentées sur cette figure par les cercles rouges. L'évolution de ces

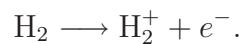
largeurs rappelle celle des barycentres, semblant avoir une valeur maximale à environ 2,5 mm de silice de part et d'autre de laquelle la largeur diminue.

Enfin, les surfaces sous les spectres d'énergies, mesurées entre 2 et 9 eV sont symbolisées par les carrés noirs en unités arbitraires. Ces aires sont proportionnelles au nombre d'ions détectés dans cet intervalle d'énergie. Bien que le comportement général de ces aires soit à l'opposé des deux autres paramètres mesurés, une épaisseur de silice d'environ 2,5 mm semble être la valeur limite. Lorsque l'épaisseur est différente de cette valeur, la surface, et donc le nombre d'ions, augmente. Par conséquent, dans les conditions de cette étude expérimentale, le nombre d'ions du pic d'explosion coulombienne croît avec la durée de l'impulsion. En effet, l'explosion coulombienne se fait alors à une distance internucléaire plus grande. Le seuil d'ionisation diminuant, le nombre d'ions produits augmente.

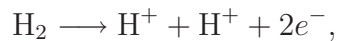
La mesure de ces différentes grandeurs physiques en fonction de l'épaisseur de silice fondue montre que la valeur optimale d'épaisseur de silice fondue est de 3 mm. La sensibilité de la molécule  $H_2$  aux légères variations de la durée de l'impulsion permet donc une optimisation de la durée d'impulsion.

## 4.4 Étude théorique de la dynamique temporelle

L'analyse de la dynamique temporelle du paquet d'ondes nucléaire peut se faire tout d'abord en représentant les probabilités d'ionisation simple et double de  $H_2$  au cours du temps, introduites dans le paragraphe 2.3. Dans les simulations, l'ionisation est considérée comme «simple» lorsque la fonction d'onde électronique atteint les zones  $H_2^+$  et correspond à



L'ionisation est comptée comme «double» lorsque la fonction d'onde électronique atteint les zones  $H^+ + H^+$ . Ces dernières peuvent être atteintes de manière non séquentielle, correspondant à



ou de manière séquentielle par



Les différentes zones sont rappelées sur la figure 4.8. Les spectres d'énergie cinétique de protons ont un lien avec l'ionisation double. En effet, l'énergie

cinétique des protons dans les spectres correspond à la distance internucléaire  $R$  à laquelle l'ionisation double s'est produite. Par conséquent, la densité de probabilité de présence  $P(R)$  est proportionnelle au spectre d'énergie cinétique.

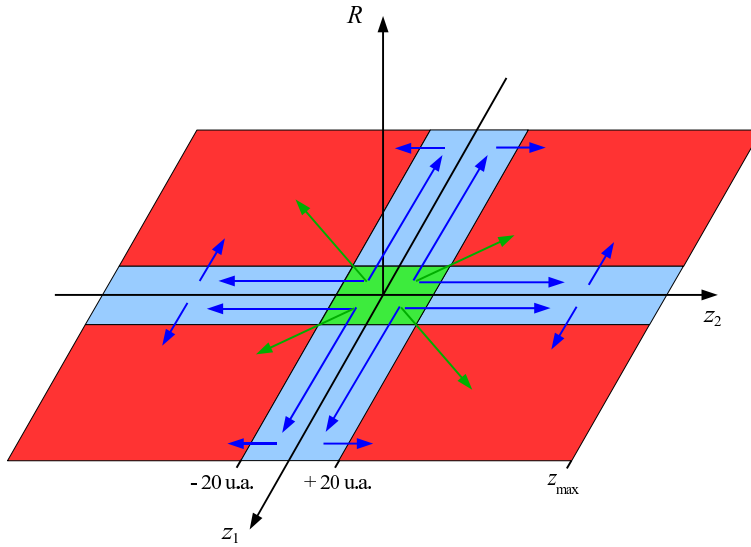


FIG. 4.8 – Schéma des différentes «zones» sur le plan  $(Oz_1z_2)$  à une distance internucléaire  $R$  donnée. En vert et au centre, est représentée la zone « $H_2$ ». Les bandes bleues, le long de chacun des axes  $z_1$  et  $z_2$ , illustrent les zones « $H_2^+$ ». Enfin, les carrés rouges symbolisent les zones « $H^+ + H^+$ ». Les flèches bleues représentent l'ionisation double séquentielle. Les flèches vertes symbolisent l'ionisation double non séquentielle (voir le chapitre 2 pour de plus amples détails).

Les probabilités d'ionisation calculées sont représentées pour des durées de 1 et 10 fs sur les figures 4.9 et 4.10 respectivement. Cette analyse est effectuée à un éclairement crête de  $I = 8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et une phase absolue  $\varphi = 0$ . Le champ électrique normalisé a été tracé au-dessus sur la même échelle de temps. L'ionisation simple précède toujours temporellement l'ionisation double. En effet, le seuil d'ionisation double ( $H_2 \rightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$ ), de 45,3 eV, est trois fois plus élevé que celui de l'ionisation simple ( $H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$ ), de 15,4 eV.

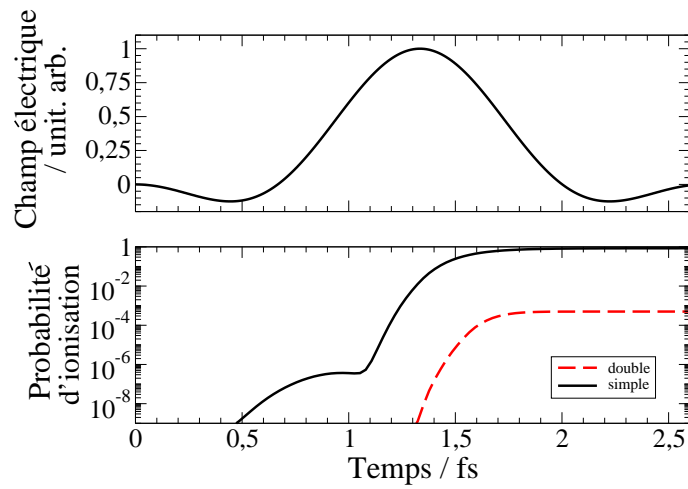


FIG. 4.9 – Probabilités d'ionisation simple et double de  $H_2$  en fonction du temps pour une impulsion d'une durée de 1 fs, d'éclairement  $I = 8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et de phase absolue  $\varphi = 0$ . Au-dessus, est représenté le champ électrique normalisé correspondant à cette impulsion.

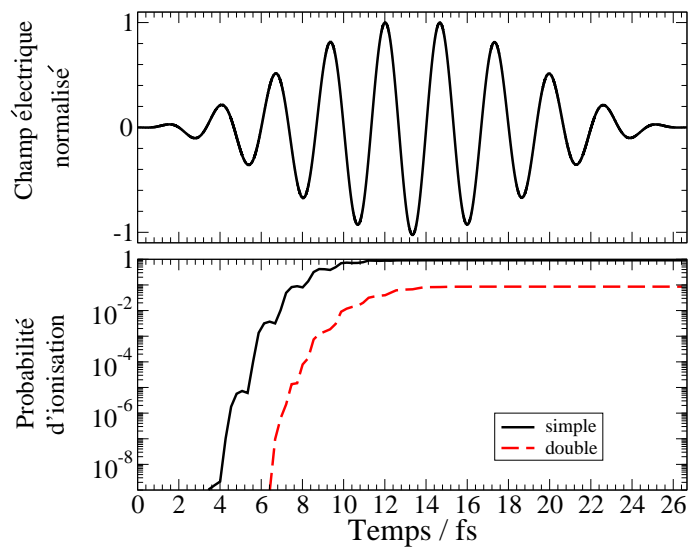


FIG. 4.10 – Probabilités d'ionisation pour des paramètres laser identiques à la figure 4.9 mais avec une durée d'impulsion de 10 fs.

En outre, les probabilités d'ionisation simple et double de  $H_2$  augmentent avec la durée des impulsions et parviennent à leur taux maximum rapidement. Il est atteint à environ 70% de la durée de l'impulsion pour 1 fs et 43% pour 10 fs. En effet, une interaction plus longue avec un champ laser intense tend à ioniser de plus en plus la molécule et la saturation se produit rapidement. À cet éclaircissement, la proportion de  $H_2^+$  est prépondérante, quelle que soit la durée de l'impulsion. À 10 fs, l'ionisation double augmente au détriment de l'ionisation simple comme le montre la figure 4.11 où l'importance de l'ionisation double par rapport à l'ionisation simple est représentée en fonction de la durée de l'impulsion laser.

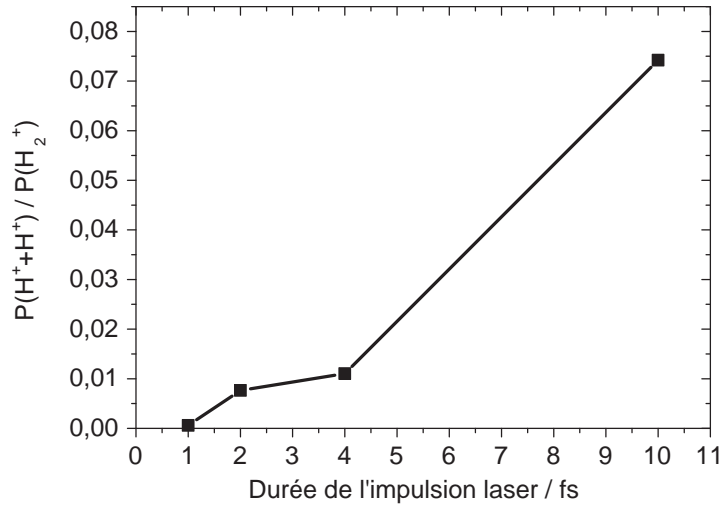


FIG. 4.11 – Rapport entre les probabilités théoriques d'ionisation simple et double en fin d'impulsion laser en fonction de la durée de l'impulsion.

Les densités de probabilité nucléaires  $P(R, t)$  (équation 2.28) permettent d'expliquer la translation des spectres d'énergie avec la durée d'impulsion. Ces densités de probabilité associées à  $H_2$ ,  $H_2^+$  et aux protons pour des durées d'impulsion de 1 et 10 fs sont représentées, respectivement, sur les figures 4.12 et 4.13, sur une échelle linéaire, en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps  $t$ . Ici encore, le champ électrique normalisé est représenté pour suivre la correspondance entre le champ et les différentes densités.

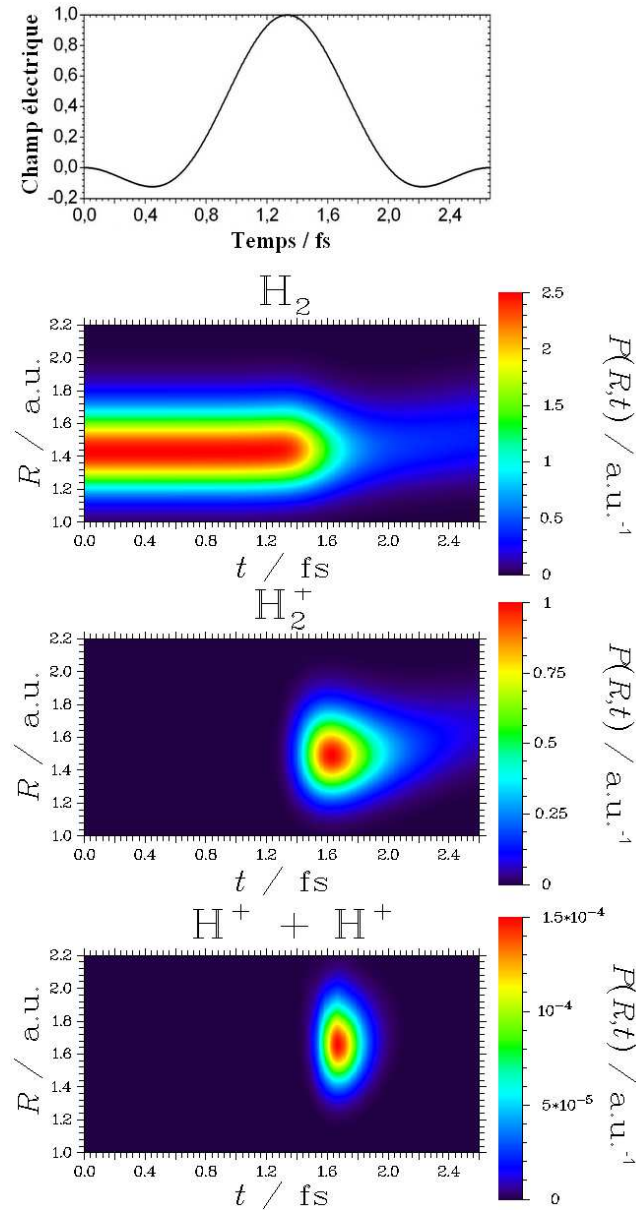


FIG. 4.12 – Densité de probabilité de la partie nucléaire de la fonction d’onde en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps  $t$  pour une impulsion d’éclairement crête  $I = 8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , de durée 1 fs et de phase absolue  $\varphi = 0$  pour  $H_2$ ,  $H_2^+$  et  $H^+ + H^+$ . Au-dessus est représenté le champ électrique normalisé correspondant à cette impulsion.

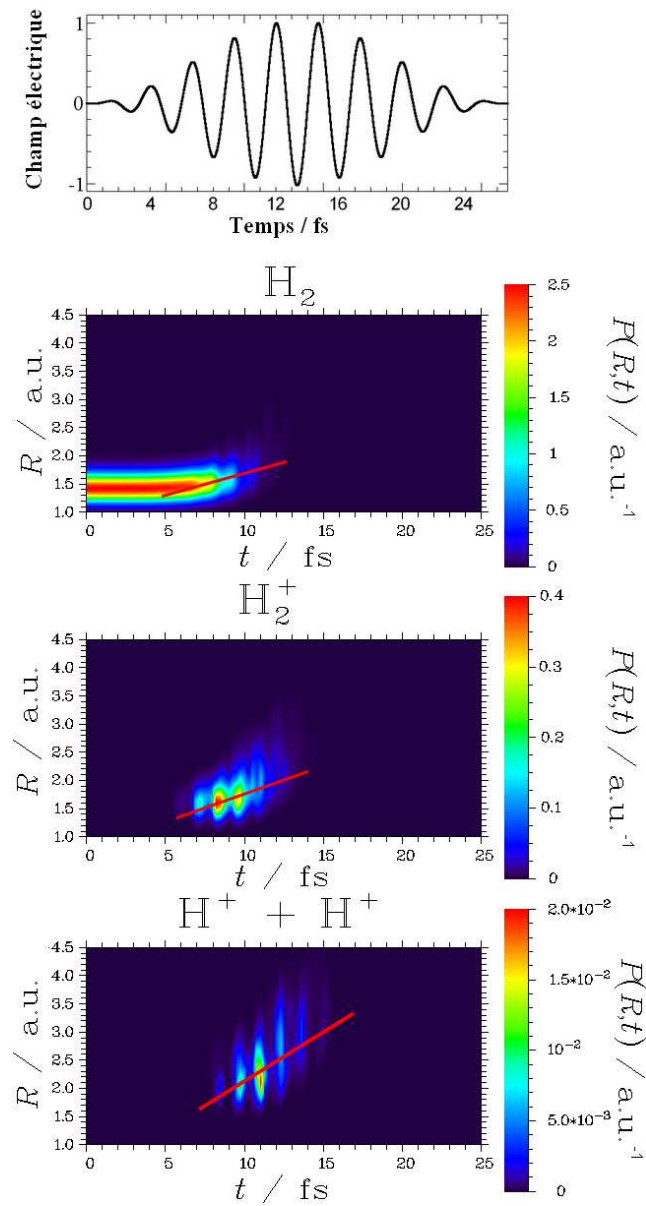


FIG. 4.13 – Densité de probabilité nucléaire pour  $H_2$ ,  $H_2^+$  et  $H^+ + H^+$  pour des paramètres laser identiques à la figure 4.12, mais avec une durée d'impulsion laser de 10 fs. Au-dessus est représenté le champ électrique normalisé correspondant à cette impulsion.



La production de  $\text{H}_2^+$  et de  $\text{H}^+$  n'est pas instantanée. Le régime étant hautement non linéaire, les ionisations simple et double ont lieu autour des maxima d'éclairement laser, légèrement plus tard, le temps que les électrons arrivent dans les zones  $\text{H}_2^+$  ou  $\text{H}^+ + \text{H}^+$  et que la molécule soit donc considérée comme étant simplement ou doublement ionisée. La molécule neutre disparaît de façon complémentaire aux productions de l'ion moléculaire et des protons.

Les ionisations se font à chaque demi-cycle optique et sont caractérisées par des variations importantes et localisées temporellement. Ces variations, pondérées par l'enveloppe de l'impulsion laser, sont caractérisées par des «îlots» successifs qui indiquent les dates d'ionisations simple et double.

Sur la figure 4.12, la molécule  $\text{H}_2$  reste à la distance internucléaire d'équilibre durant toute la durée de l'impulsion. L'homogénéité de la densité de probabilité laisse supposer qu'il n'y a ni dissociation ni excitation de  $\text{H}_2$ . Après l'instant  $t = 1,4$  fs,  $\text{H}_2$  disparaît progressivement pendant 0,4 fs, la molécule neutre ayant été ionisée, une ou deux fois, presque en totalité.

L'ion moléculaire est alors créé à  $R = 1,48$  u.a., distance internucléaire légèrement supérieure à la distance internucléaire d'équilibre de  $\text{H}_2$ ,  $R_e = 1,4$  u.a.. Par conséquent, un paquet d'ondes vibrationnel se forme et tend à augmenter la distance internucléaire vers celle d'équilibre de cet ion moléculaire  $R_e^+ = 2$  u.a.. L'ion moléculaire, tout comme les protons, sont produits dans le front descendant de l'impulsion, vers 1,6 et 1,7 fs respectivement. Ce retard provient du temps nécessaire aux électrons pour atteindre les zones  $\text{H}_2^+$  et  $\text{H}^+ + \text{H}^+$  correspondantes.

En outre, les densités de probabilité de  $\text{H}_2^+$  et de  $\text{H}^+ + \text{H}^+$ , ont une forme d'îlot. Absentes jusqu'à  $t = 1,6$  fs, les deux espèces apparaissent ultérieurement. Initialement, seule la molécule neutre est présente, il faut donc attendre que l'ionisation commence pour voir apparaître l'ion moléculaire et les protons. Ensuite, puisque ces densités de probabilité sont des valeurs instantanées, lorsque l'espèce correspondante, bien que présente, n'est plus produite, sa densité redevient nulle. La figure 4.9 montre que  $\text{H}_2^+$  est présent à 50% à  $t = 1,6$  fs et à plus de 80% à  $t = 2$  fs. Par conséquent, les productions de  $\text{H}_2^+$  et de  $\text{H}^+ + \text{H}^+$  diminuent alors rapidement, par saturation.

La densité de probabilité des protons est centrée autour de la distance internucléaire  $R = 1,64$  u.a., supérieure à celle à laquelle est produit l'ion moléculaire. Malgré la courte durée d'impulsion, de 1 fs, une dynamique nucléaire a pu être initiée et, en réaction au champ laser, la molécule a pu commencer à s'étirer.

L'analyse de la figure 4.13 peut se faire en regard de la figure 4.12, à laquelle elle est identique, sauf pour la durée de l'impulsion, qui est cette fois de 10 fs.

À cette durée aussi, la molécule  $\text{H}_2$  reste à  $R = 1,4$  u.a. jusqu'à  $t = 7$  fs.

Par la suite, l'ionisation débute et  $\text{H}_2$  disparaît. Alors qu'à 1 fs, l'ionisation s'effectue dans le front descendant, ici, la molécule neutre disparaît dans le front montant. De plus, comme l'indique le trait rouge, une pente apparaît, montrant que la molécule s'étire pendant l'ionisation. Le nombre plus grand d'oscillations laser que subit  $\text{H}_2$  lorsque le champ laser arrache les électrons provoque également un effet d'excitation électronique. Cet effet est responsable de l'élongation de la molécule neutre observée entre  $t = 7$  fs et  $t = 9$  fs. Alors, l'ionisation est facilitée et intervient avant que le champ électrique n'atteigne sa valeur maximale. À cause de la saturation en ionisation, la molécule a été entièrement ionisée à  $t = 10$  fs.

L'ion moléculaire est également produit, à 10 fs, à une distance internucléaire plus élevée qu'à 1 fs, passant de  $R = 1,48$  u.a. à  $R = 1,75$  u.a. C'est le cas également pour les protons, dont la distribution en distance internucléaire est centrée à  $R = 1,64$  u.a. à 1 fs et à  $R = 2,2$  u.a. à 10 fs. La durée de l'impulsion augmentant, avec un éclaircissement crête constant, le front de montée de l'impulsion est moins important. Par conséquent, les éclaircissements seuils d'ionisation simple et double sont atteints plus tardivement. Ce décalage temporel laisse plus de temps pour l'interaction entre le champ laser et la molécule. Les mécanismes d'ionisation se déroulent donc sur un plus grand laps de temps. Les productions de  $\text{H}_2^+$  et des protons se font par «vagues» successives espacées d'un temps  $\Delta t \simeq 1,3$  fs. Cette durée, correspondant à un demi-cycle optique à 800 nm, signifie que chaque maximum du champ électrique, positif ou négatif, participe à la production de  $\text{H}_2^+$  et de  $\text{H}^+ + \text{H}^+$ .

Finalement, la dynamique d'ionisation est très rapide. Entre le début de l'ionisation de  $\text{H}_2$  et la fin de l'apparition des protons, il s'écoule moins de 10 fs, soit moins de la moitié de la durée totale de l'impulsion laser. Cette analyse est le résultat du développement du modèle théorique capable de simuler la dynamique nucléaire de façon quantique et au cours de l'interaction entre l'impulsion laser et la molécule. Cette dynamique dépend fortement de la durée de l'impulsion *via* le champ électrique «disponible» pour ioniser la molécule.

## 4.5 Influence de la phase absolue

À mesure que la durée de l'impulsion augmente, l'influence de la phase absolue est censée être de moins en moins importante. En effet, quelle que soit la durée de cette impulsion, une variation de la phase de  $\pi/2$  entraîne toujours un décalage de la porteuse d'un quart de période optique. Ce décalage est visible sur la figure 4.1. C'est bien ce qu'illustre la figure 4.14 sur laquelle sont montrés les spectres d'énergie cinétique normalisés pour des impulsions de durée totale 1, 2 et 4 cycles optiques, à  $\varphi = 0$  et  $\varphi = \pi/2$  et un éclairement crête de  $I = 8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Le décalage du spectre dû à la variation de la phase absolue diminue quand la durée de l'impulsion augmente, passant de plus de 1 eV à 0 eV.

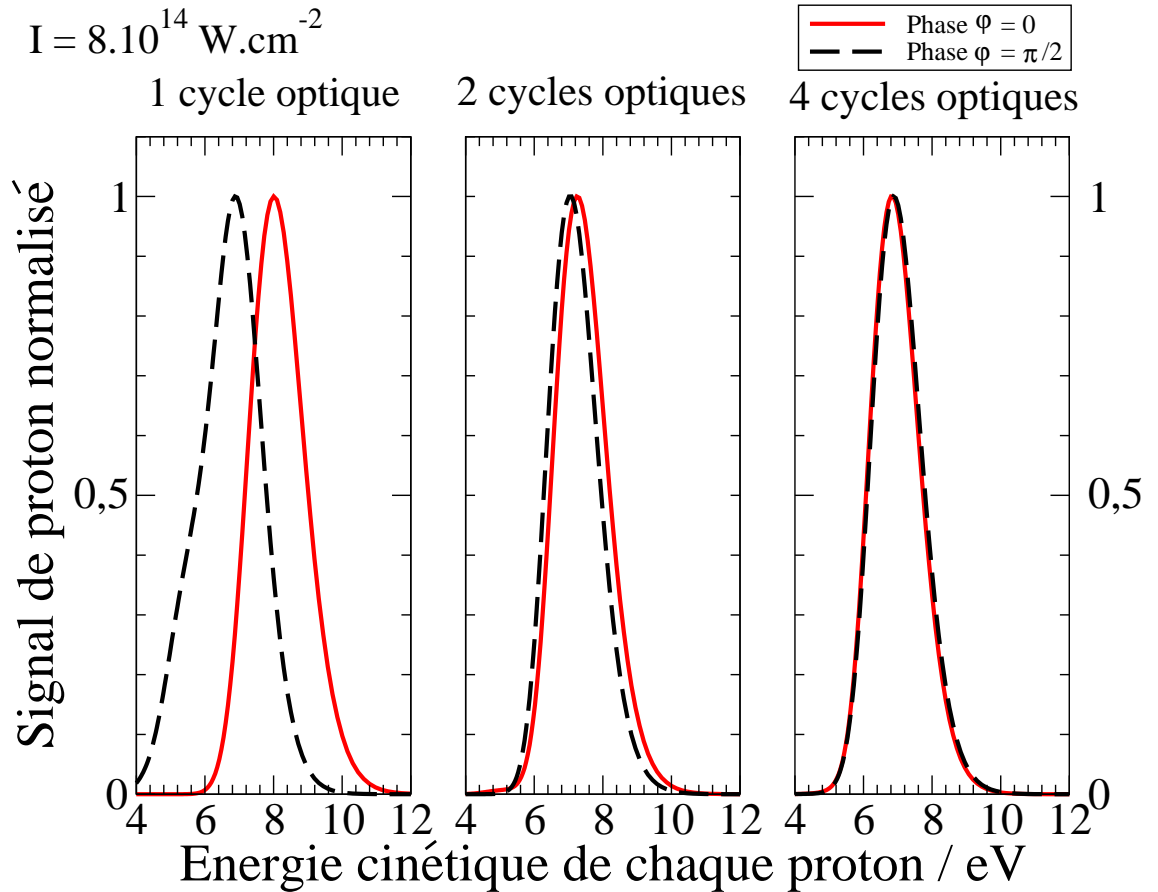


FIG. 4.14 – Influence de la phase absolue en fonction de la durée d'impulsion pour un éclairement crête de  $I = 8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  sur des spectres d'énergie cinétique des protons.

Cette influence de la phase absolue porte également sur les probabilités d'ionisation. En se concentrant sur la durée la plus courte, il est ainsi possible de comparer les différentes probabilités pour lesquelles l'effet de la phase absolue est le plus grand. La figure 4.15 représente les champs électriques normalisés et les probabilités d'ionisation simple et double au cours du temps pour les deux valeurs de phase considérées,  $\varphi = 0$  et  $\varphi = \pi/2$ . Le champ électrique de phase  $\varphi = 0$  présente une oscillation principale. Le champ de phase  $\varphi = \pi/2$  en présente deux, d'amplitude représentant 65% de l'oscillation principale à  $\varphi = 0$ . De plus, la localisation temporelle des maxima des deux champs est nettement modifiée. Le maximum du champ de phase nulle est centré sur le milieu de l'impulsion laser, au temps  $t = 1,33$  fs. Les deux maxima du champ électrique en quadrature de phase se situent aux temps  $t = 0,89$  et  $t = 1,78$  fs.

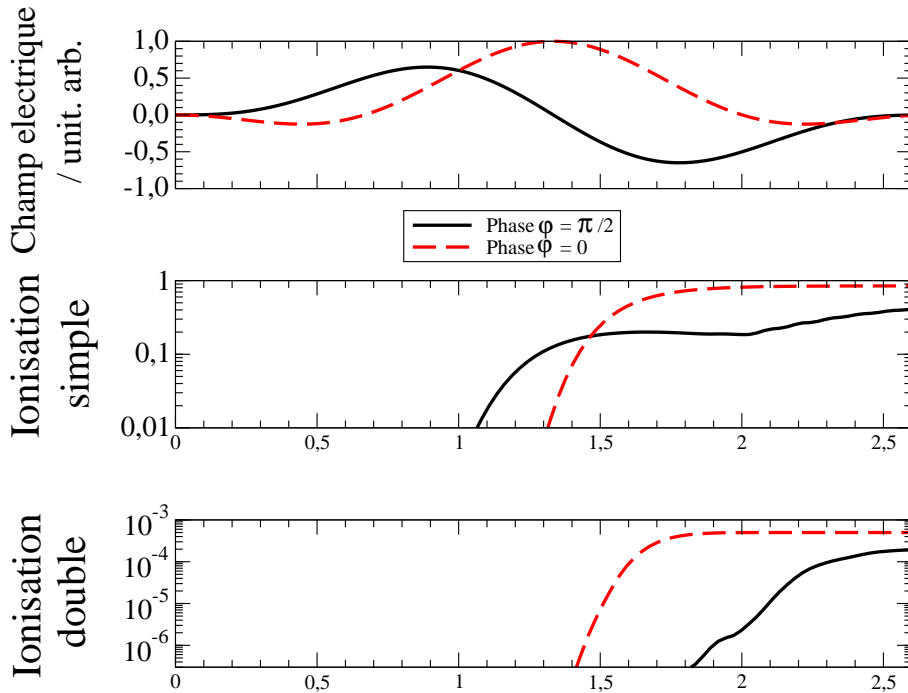


FIG. 4.15 – Probabilités d'ionisation simple et double de  $H_2$  en fonction du temps avec des impulsions laser de 1 cycle optique de durée totale, d'éclairement crête  $I = 8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Ces probabilités sont représentées pour les phases absolues  $\varphi = 0$  et  $\varphi = \pi/2$ . Les probabilités d'ionisation double sont représentées sur une échelle logarithmique. Les champs électriques correspondants sont représentés au-dessus, normalisés par rapport au maximum du champ de phase  $\varphi = 0$ .

Ces différences en amplitude et en forme sont à l'origine des variations observées sur les probabilités d'ionisation. Les différences dans l'ionisation simple suivent celles des champs électriques. Pour  $\varphi = 0$ , la probabilité présente une seule contribution, produite par l'oscillation principale du champ laser. Le point auquel la tangente à la probabilité est la plus grande se situe à environ  $t = 1,6$  fs. Le retard de presque 0,3 fs est dû au temps nécessaire aux électrons pour atteindre la zone  $H_2^+$ . Ceci est valable pour l'ensemble des probabilités d'ionisation présentées dans cette figure. La probabilité d'ionisation simple pour la phase  $\varphi = \pi/2$  présente deux contributions. La première autour du temps  $t = 1,3$  fs et la deuxième centrée au temps  $t = 2,3$  fs. Les maxima du champ électrique correspondant ayant une amplitude, en valeur absolue, plus faible que celle du maximum du champ de phase nulle, la probabilité d'ionisation simple à la fin de l'impulsion est également moindre. De 0,4 pour le premier, cette probabilité est de 0,85 dans le cas d'un champ de phase nulle.

Les probabilités d'ionisation double présentent des différences de même type. Quand la phase absolue est nulle, une seule contribution est localisée autour de  $t = 1,6$  fs. Lorsque la phase vaut  $\pi/2$ , deux contributions sont visibles aux temps  $t = 1,8$  et  $2,1$  fs. Pour l'ionisation double aussi, la probabilité en fin d'impulsion est plus grande pour le champ de phase absolue nulle. Ces probabilités sont de 0,02 pour la phase  $\varphi = \pi/2$  et de 0,05 pour  $\varphi = 0$ .

En portant l'étude sur des éclairagements compris entre  $2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , cette tendance se confirme globalement. La figure 4.16 a pour abscisse la durée de l'impulsion. Son ordonnée est la valeur absolue de la différence entre le barycentre du spectre d'énergie lorsque  $\varphi = 0$  et lorsque  $\varphi = \pi/2$ . Cela représente la translation du spectre d'énergie lorsque la phase absolue varie, à éclairage et durée constants.

Seuls des nombres entiers de cycles, 1, 2, 4 et 10, sont utilisés afin de comparer les mêmes éclairagements crêtes effectifs. Pour les trois éclairagements considérés, la tendance est la même : l'écart entre les barycentres décroît à mesure que la durée de l'impulsion augmente. Il peut être intéressant de noter que cet écart est systématiquement plus important à  $3 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Cela est dû au fait que cet éclairage correspond à la transition entre les deux régimes qui seront décrits au paragraphe 5.3.

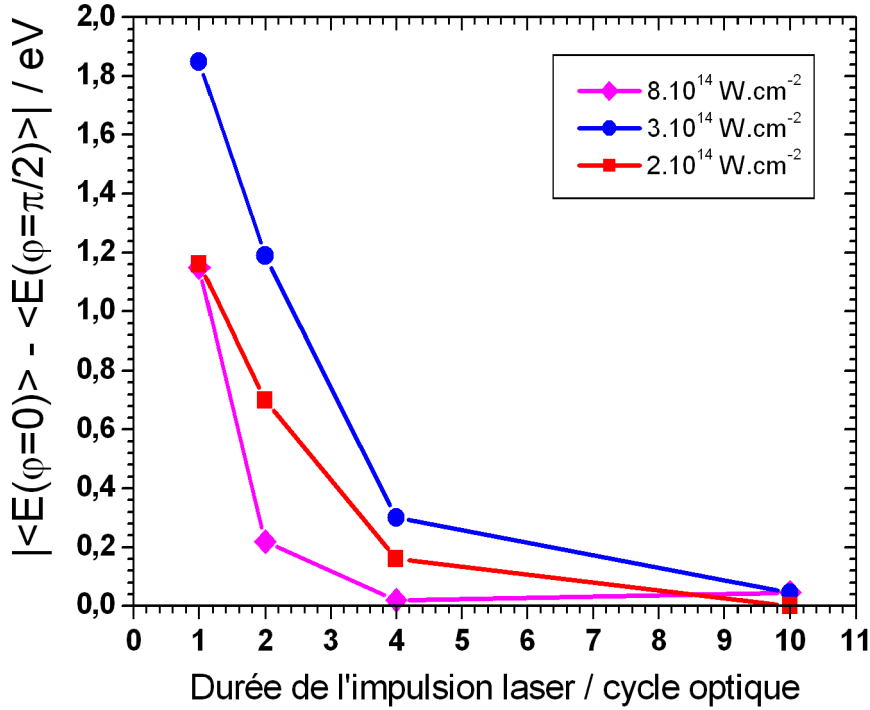


FIG. 4.16 – Valeur absolue de la différence entre le barycentre du spectre d'énergie à  $\varphi = 0$  et celui à  $\varphi = \pi/2$  en fonction de la durée de l'impulsion, pour des éclairements de  $2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $3 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ .

## 4.6 Conclusion

Les premiers résultats présentés dans ce chapitre ont mis en évidence la translation des spectres d'énergie vers les énergies plus basses lorsque la durée de l'impulsion augmente. Les barycentres des différents spectres ont ensuite été portés en fonction de la durée de l'impulsion pour des éclairements de  $2 \times 10^{14}$  et  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Une différence dans l'évolution des barycentres a ainsi pu être montrée. Cette différence est mise en parallèle avec l'existence d'un changement de régime rapporté au chapitre 5.

De plus, il a été montré qu'une optimisation expérimentale est possible grâce à la sensibilité de  $\text{H}_2$  aux faibles variations en durée d'impulsion. Ces variations en durée sont réalisées par l'introduction de différentes épaisseurs

de silice fondue, qui modifient les spectres d'énergie. Trois caractéristiques de ces spectres, le barycentre, la largeur à mi-hauteur et l'aire du pic d'explosion coulombienne (proportionnelle au nombre d'ions), sont portées en fonction de l'épaisseur de silice fondue. Les trois courbes présentent un point optimal, autour de 3 mm de silice, lorsque l'impulsion est la plus courte dans l'enceinte d'interaction.

L'étude théorique de la dynamique d'ionisation simple et double de  $H_2$  permet de mettre en évidence les mécanismes par lesquels la translation des spectres d'énergie a lieu. L'ion moléculaire  $H_2^+$  et les protons sont produits par «vagues» par les demi-cycles les plus intenses. Chacune de ces vagues est créée à une distance internucléaire plus élevée, résultant, à la fin de l'interaction, en un spectre d'énergie centré autour d'une énergie plus faible.

Enfin, l'influence de la phase absolue a été observée de façon théorique sur des spectres d'énergie à  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  avec des impulsions laser de durée 1, 2 et 4 cycles optiques puis étudiée sur un intervalle d'éclairement de  $2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  à  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  pour des durées de 1 à 10 cycles optiques. Dans tous les cas analysés, la tendance est globalement la même. La phase absolue a une influence moindre quand la durée de l'impulsion augmente. Ce comportement est conforme à celui attendu car le déphasage de  $\varphi = 0$  à  $\varphi = \pi/2$  induit, quelque soit la durée de l'impulsion, une désynchronisation d'un quart de cycle optique entre la porteuse et son enveloppe temporelle. Cette désynchronisation représente une plus grande proportion de la durée lorsque l'impulsion comporte 1 cycle optique que lorsqu'elle en comporte 10.

La translation des spectres d'énergie causée par la variation de la phase absolue de l'impulsion laser pourrait servir au contrôle de la phase. En effet, les résultats du paragraphe 4.3 ont montré qu'une translation de 1 eV est mesurable expérimentalement. Optimiser la phase au moyen des spectres d'énergie issus de l'explosion coulombienne de  $H_2$  serait dès lors possible pour des durées d'impulsion ultracourtes.

# Chapitre 5

## Effet de l'éclairement laser

### 5.1 Introduction

L'éclairement est un paramètre essentiel dans tous les phénomènes physiques non linéaires. À titre d'exemple, il faut une dizaine de photons à 800 nm pour atteindre le premier seuil d'ionisation de  $H_2$ . Des travaux ont montré l'influence de cet éclairement, par exemple, sur le taux d'ionisation de  $H_2^+$  [72] ou sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé dans l'hélium [73]. Ce chapitre a pour objet l'étude, expérimentale et théorique, de la dynamique de  $H_2$  en interaction avec des impulsions laser d'éclairements différents. Les résultats montrent le déplacement du spectre d'énergie cinétique des protons vers des énergies plus élevées avec l'augmentation de l'éclairement crête dans la gamme de  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  à  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ .

Après avoir introduit la notion de front de montée, les résultats obtenus expérimentalement et théoriquement seront présentés. Les outils théoriques permettront ensuite d'analyser, au cours du temps et en fonction de la distance internucléaire, cette interaction. Nous montrerons comment l'éclairement joue sur la production de l'ion moléculaire et sur celles des protons.

### 5.2 Étude à 10 fs

Le front de montée est une notion importante quand il s'agit de comparer des impulsions laser de même durée à des éclairements différents. Il peut être défini, ici, par  $I_0/\tau$  où  $I_0$  est l'éclairement crête et  $\tau$  la durée de l'impulsion. Cette définition ne prend pas en compte la forme temporelle en sinus carré de l'enveloppe mais permet d'illustrer le raisonnement suivant. Un système physique, telle une molécule de dihydrogène, soumis à un champ laser réagit différemment selon l'éclairement crête de ce dernier. En effet, pour une



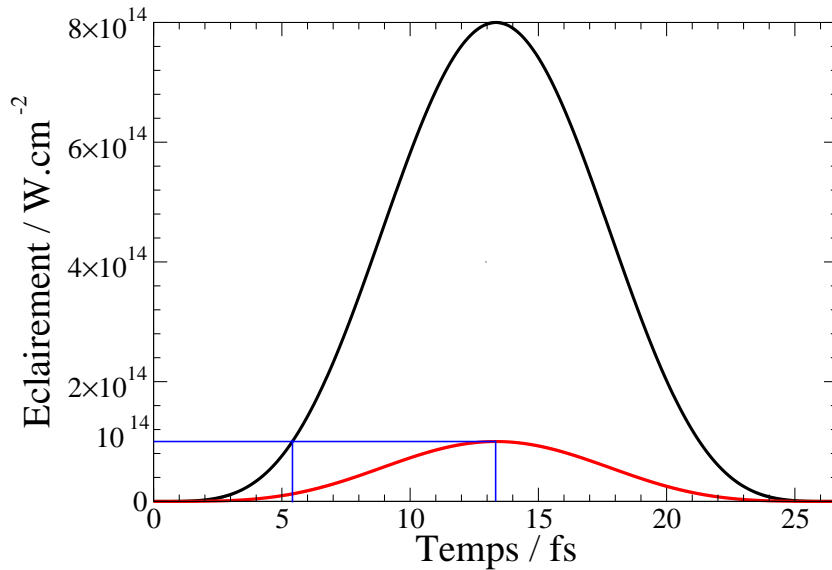


FIG. 5.1 – Enveloppe de l'éclairement d'une impulsion laser de 10 fs de durée en fonction du temps à  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ .

même durée, deux impulsions d'éclairements crête différents atteindront un même éclairement en des temps différents. Par exemple, la figure 5.1 montre qu'une impulsion laser d'une largeur à mi-hauteur en éclairement de 10 fs à  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  atteint son éclairement maximal en 13,33 fs. Par contre, une impulsion de même durée et de même forme temporelle en *sinus* carré et d'éclairement  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  atteindra  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  en 5,4 fs. Cette différence engendrera donc une dynamique moléculaire plus rapide pour de plus forts éclairements.

La figure 5.2 montre les spectres d'énergie cinétique des protons obtenus expérimentalement et théoriquement à des éclairements crêtes de  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $5 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  par une impulsion laser de 10 fs. Les courbes sont normalisées au pic d'explosion coulombienne et superposées pour une meilleure lisibilité. Lorsque l'éclairement augmente, il y a une augmentation de l'énergie cinétique autour de laquelle est centré le pic d'explosion coulombienne. D'environ 4,4 eV pour  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , elle passe à 5,4 eV pour  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , comme l'illustrent les flèches placées sur ces différentes courbes. Ce phénomène a, par ailleurs, déjà été observé pour  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  par notre équipe [74, 75] ainsi que par Rudenko et coll. [76] et Trump et coll. [77].

Le modèle théorique permet d'expliquer ce phénomène. En effet, les deux électrons ainsi que la distance internucléaire  $R$  étant traités de façon quan-

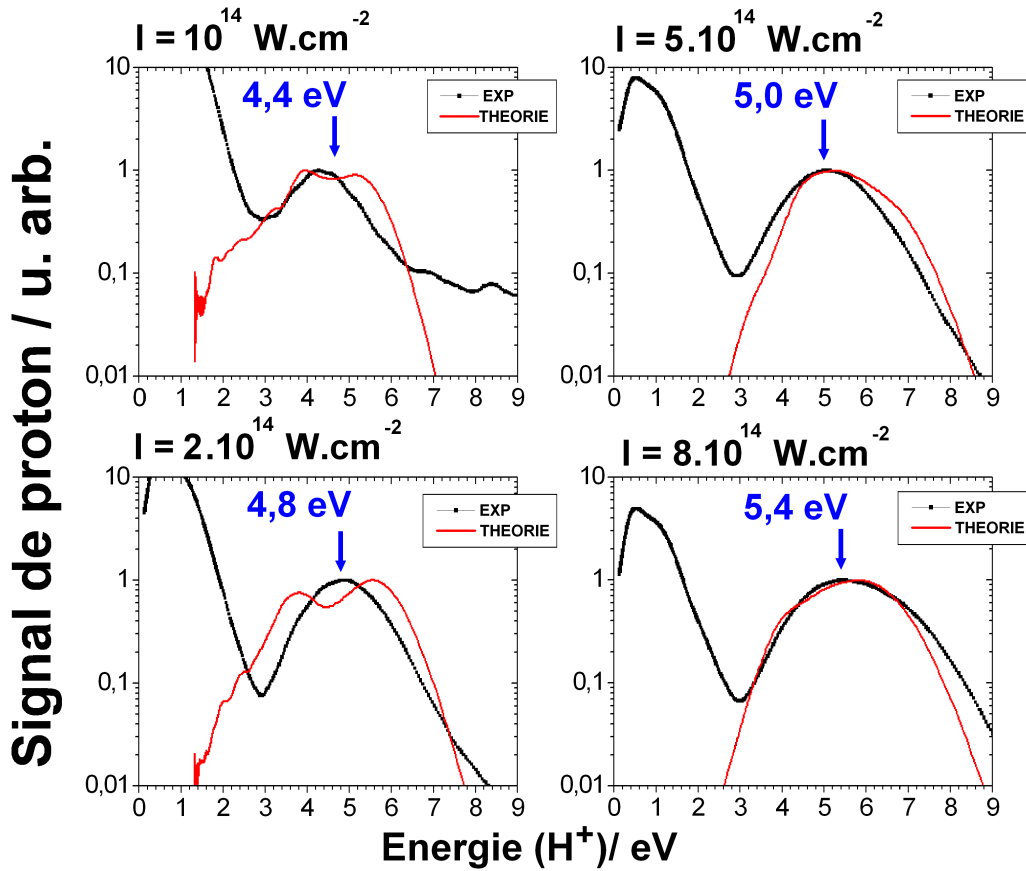


FIG. 5.2 – Comparaison de spectres théoriques et expérimentaux d'énergie cinétique des protons à  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ ,  $5 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  pour des durées de 10 fs.

tique, il est possible d'analyser la densité de probabilité des différentes espèces en fonction de  $R$  et du temps. Les figures 5.3, 5.4 et 5.5 montrent cette densité de probabilité, introduite au paragraphe 2.3, en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps  $t$  pour les espèces moléculaires  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2^+$  et pour les protons pour les éclaircements de  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ .

Les différences observées entre le calcul théorique et la mesure expérimentale des spectres d'énergie cinétique aux bas éclaircements seront expliquées au paragraphe 5.3 suivant.

La figure 5.3 montre que  $\text{H}_2$  est l'espèce dominante tout au long de l'impulsion à  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  avec une probabilité de survie de plus de 97% en fin d'impulsion laser. De plus, à cet éclairciment, la distance internucléaire

moyenne n'est pas constante. Cela est dû à la création d'un paquet d'ondes vibrationnel. En effet, il est possible, par effet Raman, d'exciter  $H_2$  et créer une superposition cohérente d'états vibrationnels différents engendrant cet écart.

Avec un éclaircissement de  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , l'ionisation de  $H_2$  est quasiment totale et ne laisse presque plus de molécule neutre. Cette ionisation intervient entre 7 et 11 fs, soit avant le maximum d'éclaircissement. Durant cet intervalle de temps, l'enveloppe de l'impulsion atteint des éclaircissements de  $2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  à  $7 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Compte tenu du fait que la voie  $H^+ + H^+$  ne représente que 7% des espèces totales en fin d'impulsion, la majeure partie de  $H_2$  est alors ionisée en  $H_2^+$ .

Cette différence dans la quantité de  $H_2$  ionisé explique le rapport de l'ordre de deux ordres de grandeur entre les probabilités de formation de  $H_2^+$  et de  $H^+ + H^+$  à  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et à  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  observée sur l'échelle des figures 5.4 et 5.5. En effet,  $H_2$  étant encore l'espèce majoritaire à ce dernier éclaircissement, seuls 3% ont été ionisés et sont donc disponibles pour former  $H_2^+$  et  $H^+ + H^+$ .

En outre, un éclaircissement plus important ionise plus tôt et plus rapidement la molécule. À l'éclaircissement le plus bas présenté ici,  $H_2^+$  et  $H^+ + H^+$  apparaissent respectivement entre 11 et 16 fs et entre 12 et 18 fs alors qu'à l'éclaircissement le plus élevé, ces mêmes espèces apparaissent respectivement entre 7 et 11 fs et entre 9 et 13 fs. En effet, les éclaircissements seuils nécessaires pour déclencher les ionisations sont atteints plus tôt lorsque l'éclaircissement est plus élevé.

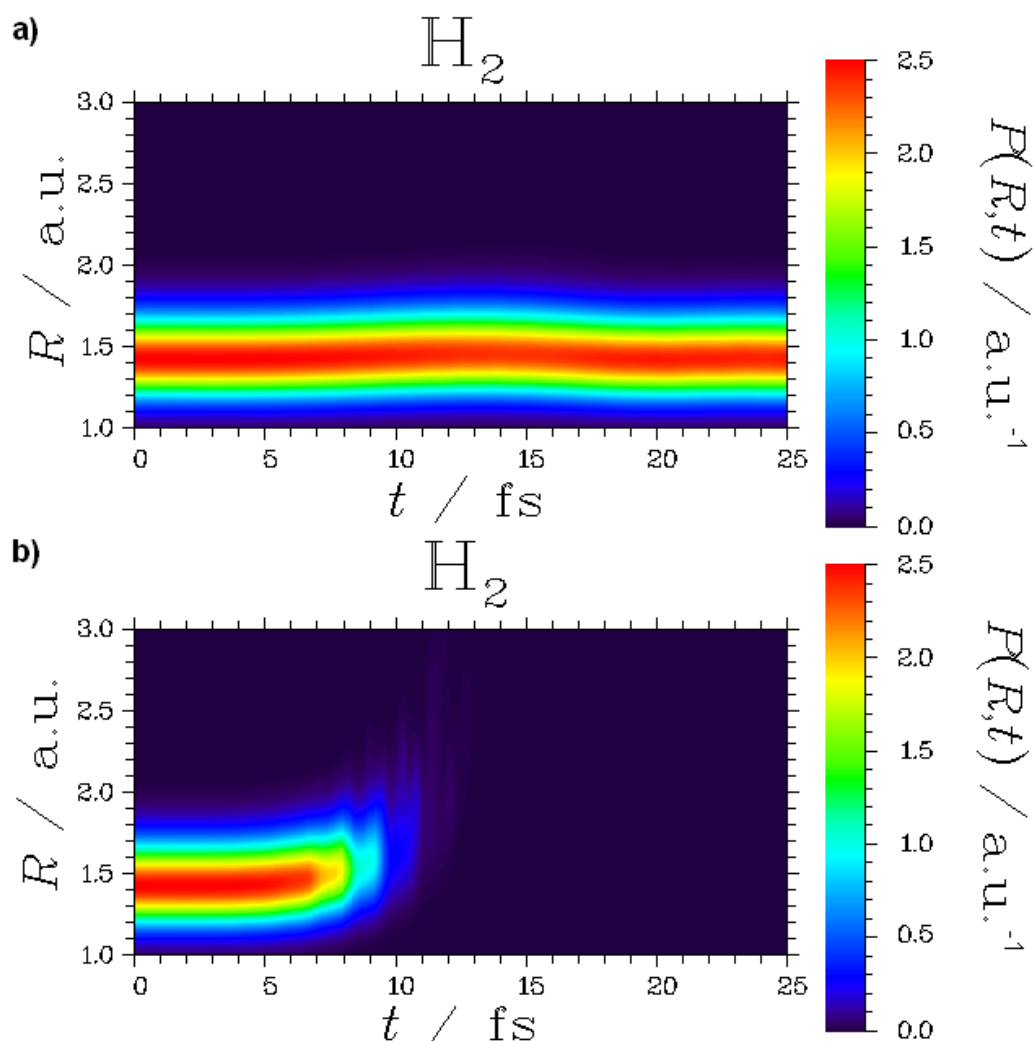


FIG. 5.3 – Densité de probabilité de  $H_2$  en fonction de la distance internucléaire et du temps à des éclaircements de a)  $I = 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et b)  $I = 8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  pour une impulsion laser de durée 10 fs et une phase absolue  $\varphi = 0$ .

Par conséquent, la distance internucléaire séparant les protons est plus grande quand l'éclaircissement est plus faible. Ceci explique le décalage des spectres vers des énergies cinétiques plus faibles lorsque l'éclaircissement diminue, décalage observé sur la figure 5.2. À  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , les protons apparaissent à une distance  $R$  comprise entre 2 et 3,5 u.a.. C'est dans cette configuration, illustrée sur la partie a) de la figure 5.5, qu'apparaissent deux

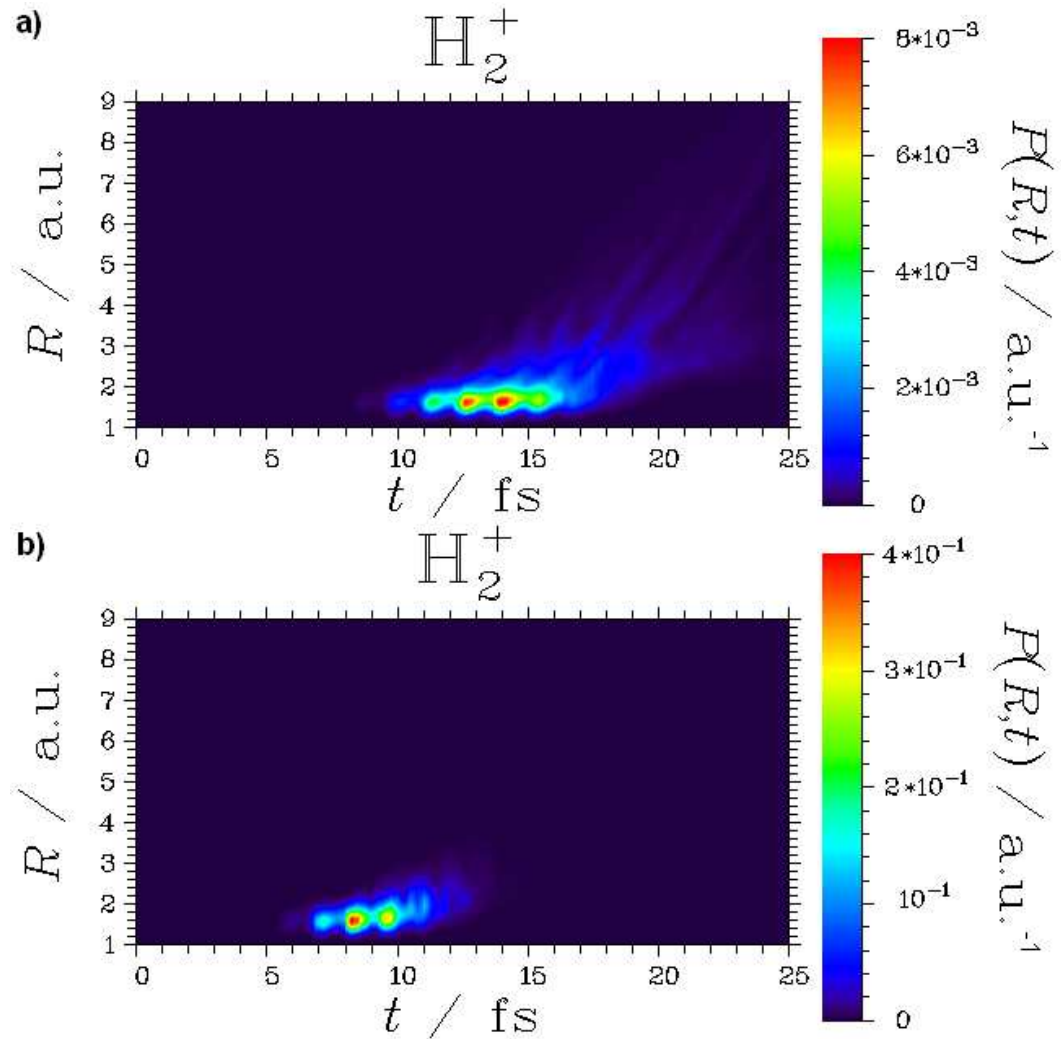


FIG. 5.4 – Densité de probabilité de  $H_2^+$  en fonction de la distance inter-nucléaire et du temps pour les mêmes paramètres laser respectifs dans les parties a) et b) que la figure 5.3.

contributions en  $R$ . La première apparaît vers  $R = 2,4$  u.a. et la deuxième à  $R \simeq 3,4$  u.a., ce qui correspond à des énergies cinétiques de 5,6 et 4 eV, en accord avec les contributions du spectre d'énergie de la figure 5.2. Pour  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , les protons de la voie  $H^+ + H^+$  apparaissent entre 1,8 et 2,8 u.a..

Cette différence peut s'expliquer par le raisonnement suivant. Pour les deux impulsions, la création de  $H_2^+$  se fait à distance internucléaire quasiment

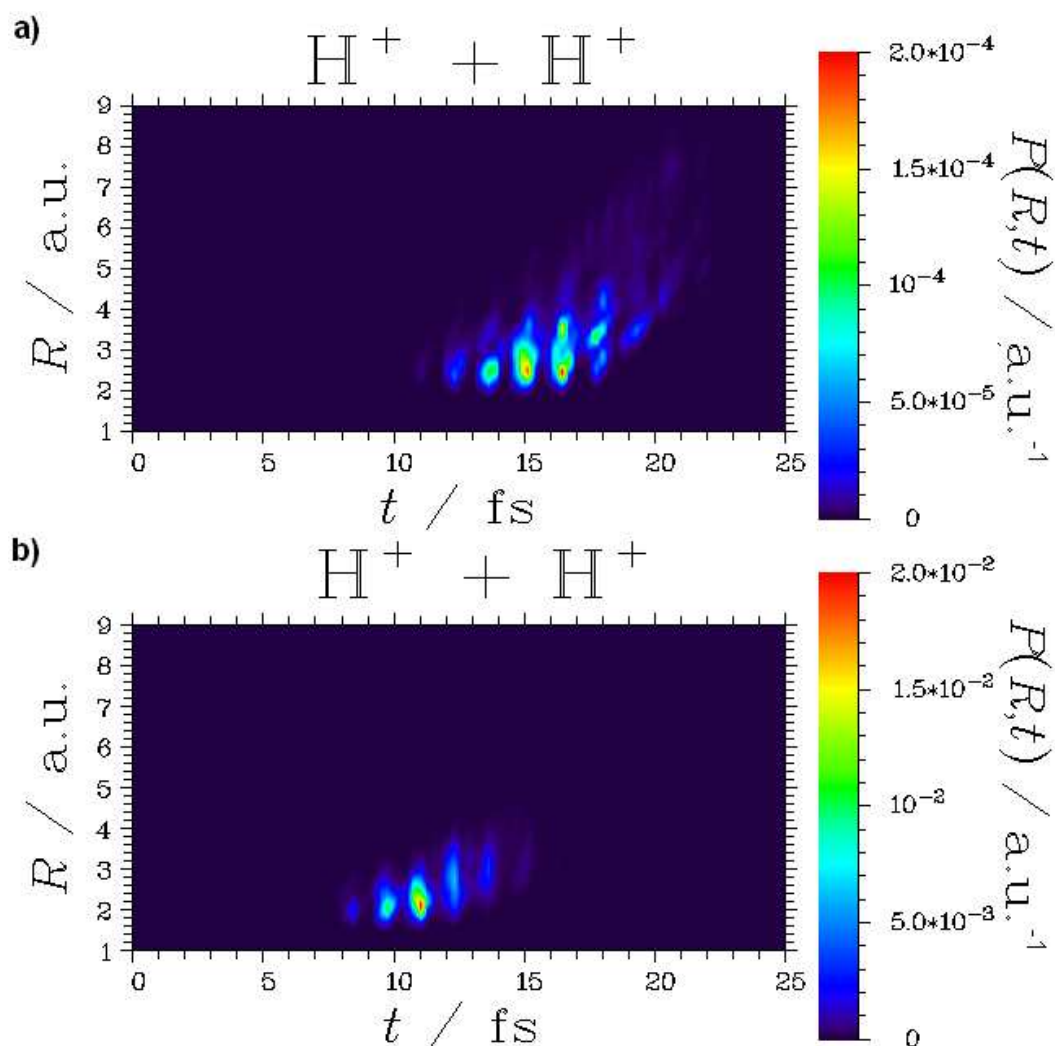


FIG. 5.5 – Densité de probabilité de  $\text{H}^+ + \text{H}^+$  en fonction de la distance internucléaire et du temps pour les mêmes paramètres laser respectifs dans les parties a) et b) que la figure 5.3.

identique. Par conséquent, un éclairement de  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  est suffisant pour ioniser une fois  $\text{H}_2$  de manière similaire à une impulsion à  $I = 8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . A contrario, le potentiel d'ionisation de  $\text{H}_2^+$  étant le double de celui de  $\text{H}_2$ , la différence d'éclairement entre alors en jeu. L'impulsion de plus fort éclairement peut ioniser l'ion moléculaire plus facilement et donc à distance internucléaire plus petite. L'impulsion de plus faible éclairement ne peut ioniser l'ion uniquement lorsque le potentiel d'ionisation de l'ion diminue, ce qui est

le cas pour une distance  $R$  plus grande.

Ces différences sont uniquement le fait de la variation de l'éclairement, les autres paramètres restant inchangés dans le calcul théorique. Cela montre que l'éclairement joue un rôle majeur sur les spectres d'énergie cinétique des protons.

### 5.3 Étude à 4 cycles optiques

La molécule  $H_2$  est ionisée une fois ou deux fois à chaque demi-cycle optique si l'éclairement instantané est suffisant. Lorsque le nombre de cycles optiques augmente, la dynamique de l'ionisation devient plus complexe et les résultats comme la densité de probabilité électronique ou nucléaire, sont plus difficiles à interpréter. Par conséquent, pour avoir une vision plus claire de la dynamique de la molécule en interaction avec une impulsion laser ultracourte, il peut être utile de diminuer la durée de l'impulsion. Après avoir étudié l'effet de l'éclairement avec des impulsions de 10 fs, afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux et théoriques, cette influence est analysée de façon théorique avec des impulsions de durée totale 4 cycles optiques. Cette durée étant d'ores et déjà expérimentalement atteinte [6], cette étude permet donc de rester dans le domaine des durées actuellement réalisables.

Elle met en évidence deux régimes dans l'ionisation double de  $H_2$ , grâce aux figures 5.7 et 5.6 qui montrent les probabilités de présence pour  $2,5 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et  $4 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  respectivement et qui sont accompagnées de la dépendance temporelle du champ électrique  $E(t)$ . Dans les deux cas, la première ionisation se fait à la même distance internucléaire  $R = 1,6 \text{ u.a.}$ , et les trois contributions principales sont produites à des temps  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$  similaires. Pour  $2,5 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , ces temps sont  $t_1 = 4,4 \text{ fs}$ ,  $t_2 = 5,9 \text{ fs}$  et  $t_3 = 7,2 \text{ fs}$ , comme le montre la figure 5.7. À  $4 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , figure 5.6, ils deviennent  $t_1 = 4,8 \text{ fs}$ ,  $t_2 = 5,9 \text{ fs}$  et  $t_3 = 7,4 \text{ fs}$ . Comme lors de l'étude avec des impulsions de 10 fs, un éclairement plus intense ionise  $H_2$  plus rapidement, mais, ici, la différence entre les deux éclaircements est plus faible et les densités de probabilité en fonction de  $R$  et du temps sont, pour  $H_2^+$ , presque identiques.

Les deux régimes sont visibles sur la densité de probabilité de  $H^+ + H^+$  et permettent d'expliquer l'origine physique des ces régimes. Avec l'éclairement le plus fort (figure 5.6), le pic de production de protons dans la voie  $H^+ + H^+$  se fait dans le même demi-cycle optique que celui de  $H_2^+$  comme l'indique la flèche rouge. Ce régime peut être appelé «direct». Pour le plus faible (figure 5.7), le pic de production de  $H^+$  est décalé dans le temps par rapport à celui de  $H_2^+$ , décalage illustré par une autre flèche rouge. L'éclair-

rement étant moins important, l'impulsion laser ne peut ioniser deux fois la molécule en un demi-cycle optique et il lui est nécessaire d'attendre le demi-cycle suivant pour parvenir à éjecter le deuxième électron. Ce régime est dit «retardé». Ce décalage laisse le temps à la molécule de continuer à s'étirer avant d'être ionisée une nouvelle fois. Par conséquent, l'énergie cinétique des protons en résultant est plus faible.

Sur la figure 5.8, les deux régimes apparaissent également, de façon plus globale grâce à l'extension de l'intervalle d'éclairement étudié. Cette figure représente les spectres d'énergie calculés pour des impulsions de 4 cycles optiques de durée totale et des éclairissements crête de  $10^{14}$  à  $5 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Un changement de dynamique s'opère dans les ionisations de  $\text{H}_2$ . La transition, clairement visible, s'effectue ici entre  $3$  et  $4 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Au-dessus de cet intervalle, les spectres donnent des énergies de l'ordre de  $6,5 \text{ eV}$ . En-dessous, le barycentre se situe vers  $5,5 \text{ eV}$ . La dynamique d'ionisation double de  $\text{H}_2$  opère donc une transition entre les deux régimes.

L'existence de ces régimes a des implications sur la dynamique moléculaire lorsque la durée des impulsions augmente. En effet, la généralisation de ces effets peut engendrer des régimes «retardés» sur plusieurs demi-cycles optiques. Ainsi apparaîtraient plusieurs maxima dans les spectres d'énergie comme sur les spectres à  $10^{14}$  et  $2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  de la figure 5.2. Les deux voies de fragmentation observées à  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  avec des impulsions de  $10 \text{ fs}$  de durée et correspondant à  $R = 2,4$  et  $3,4 \text{ u.a.}$  (voir figure 5.2) trouvent alors ici une explication à leur origine physique. Les protons produits à la distance  $R$  la plus courte proviennent de la contribution produite simultanément alors que les protons produits à  $R$  plus élevé sont issus des contributions retardées.



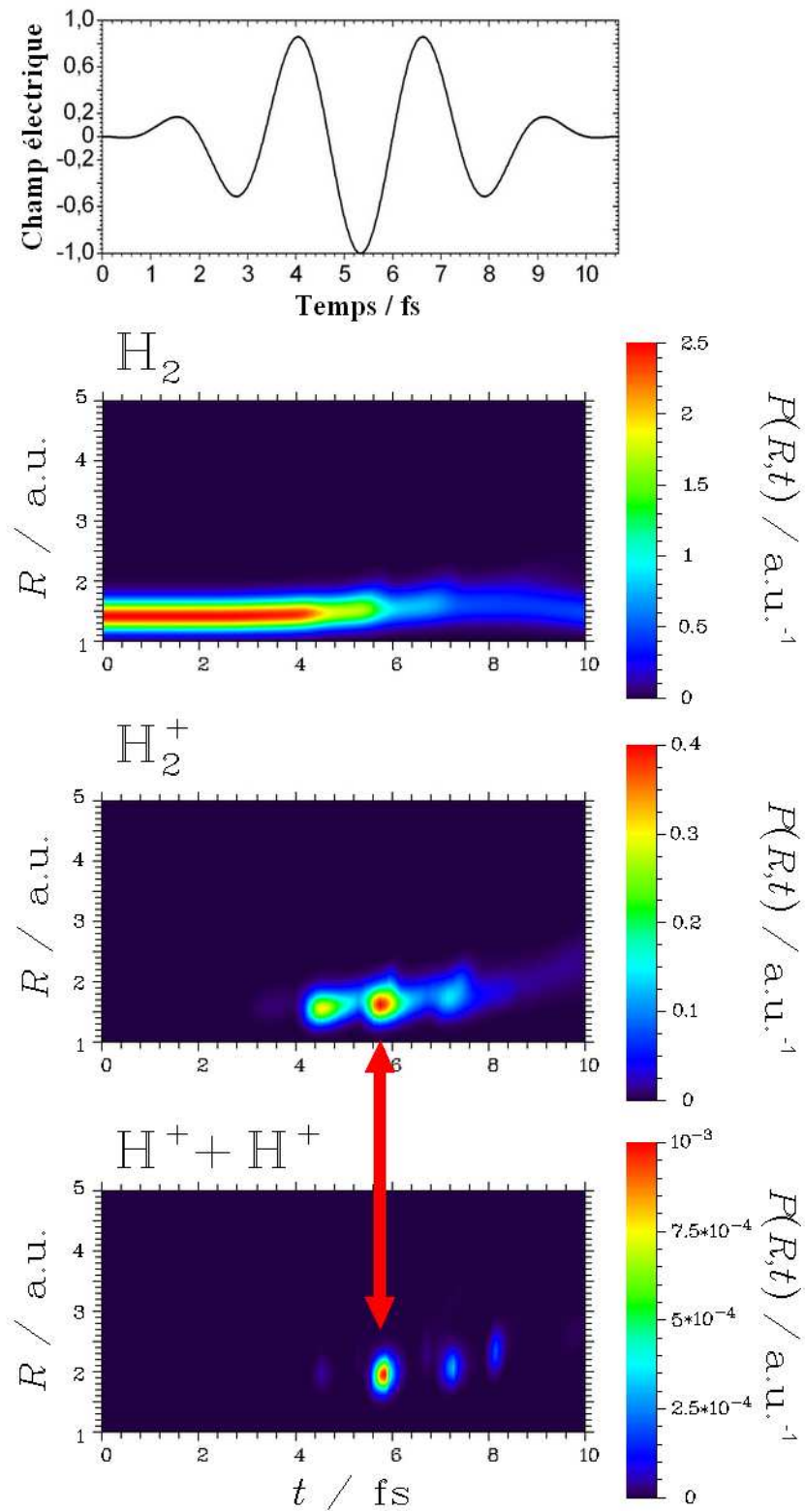


FIG. 5.6 – Densité de probabilité de  $H_2$ ,  $H_2^+$  et des protons en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps  $t$  pour une impulsion laser de  $I = 4 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , de durée totale 4 cycles optiques et de phase absolue  $\varphi = 0$ . Au-dessus est représenté le champ électrique correspondant à l'impulsion laser.

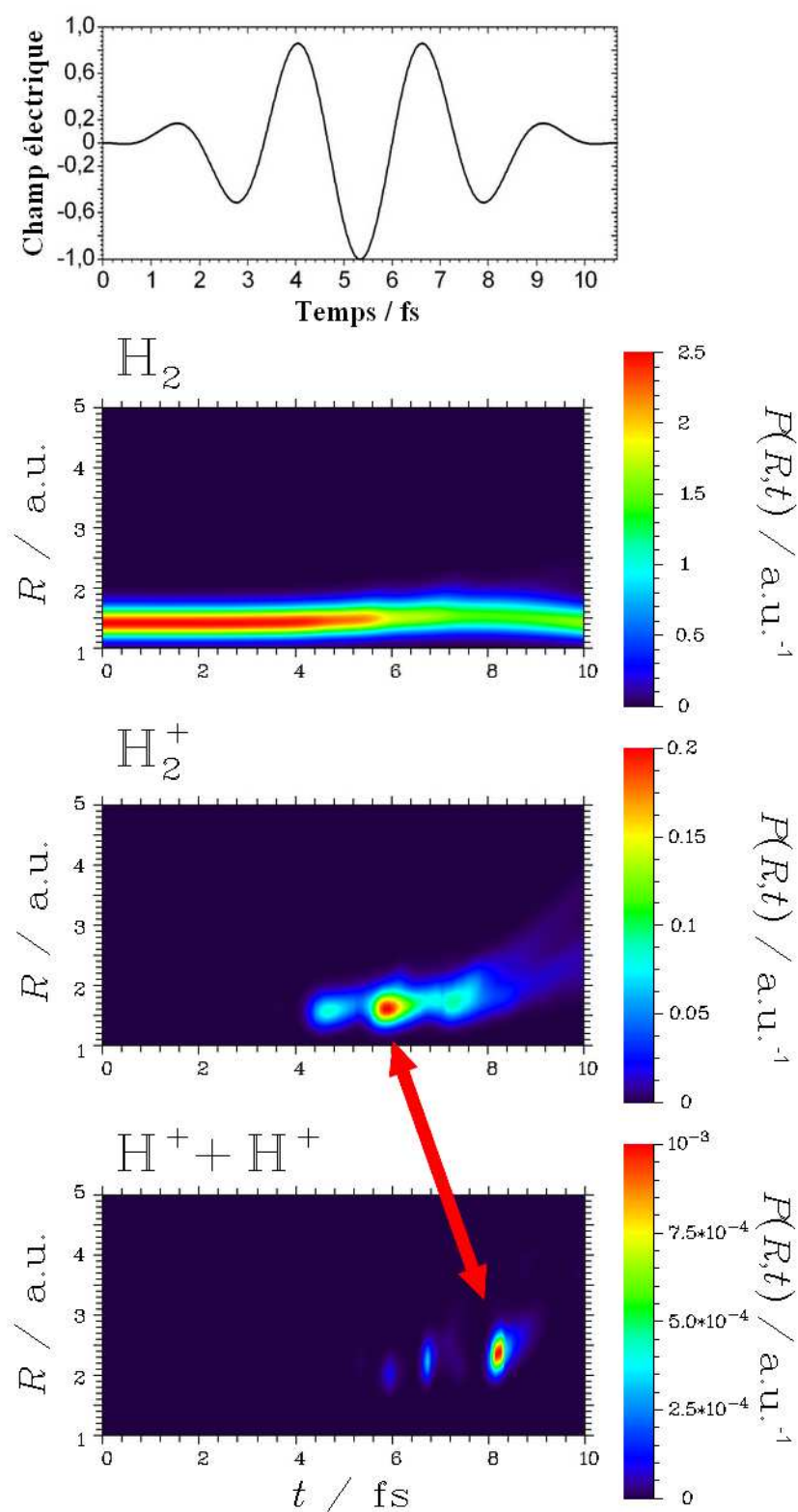


FIG. 5.7 – Densité de probabilité de  $H_2$ ,  $H_2^+$  et des protons en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps  $t$  pour une impulsion laser de  $I = 2,5 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , les autres paramètres laser étant identiques à la figure 5.6. Au-dessus est représenté le champ électrique correspondant à l'impulsion laser.

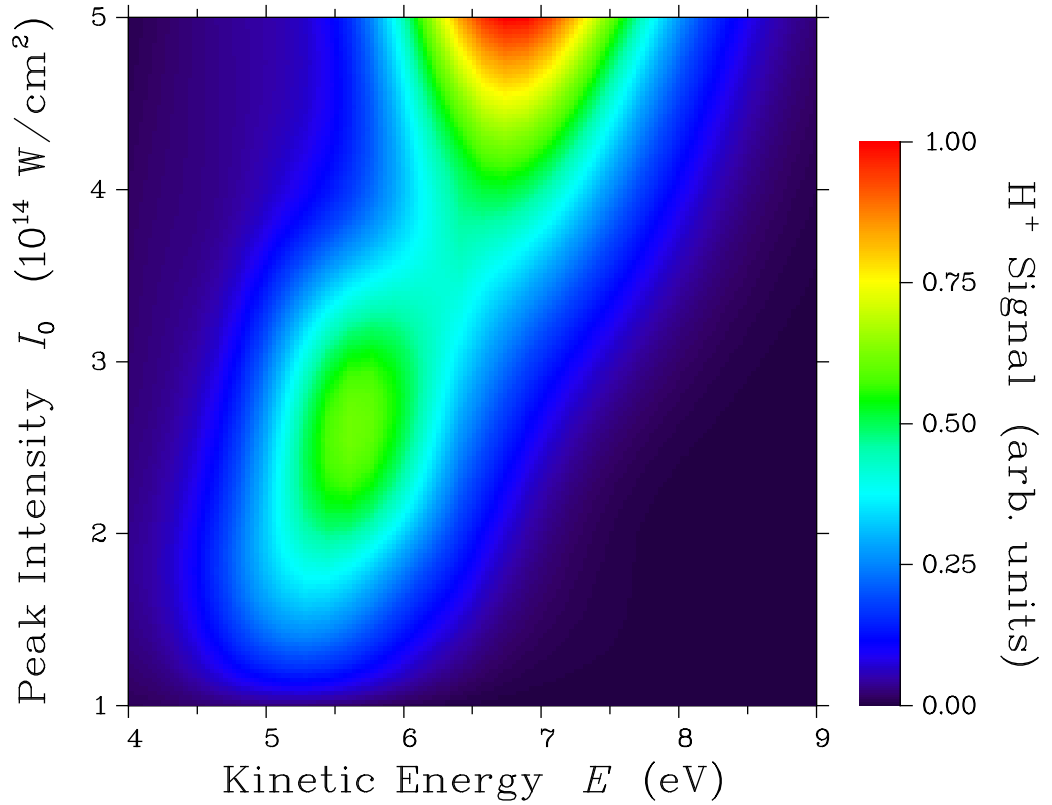


FIG. 5.8 – Spectres théoriques d'énergie cinétique des protons pour des impulsions laser de durée totale 4 cycles optiques, d'éclairement crête  $10^{14}$  W.cm $^{-2}$  à  $5 \times 10^{14}$  W.cm $^{-2}$ , pour une phase absolue  $\varphi = 0$ .

Expérimentalement, ces deux pics n'apparaissent pas à cause des effets de moyenne dus aux fluctuations de la phase absolue d'un tir à l'autre. Les résultats du paragraphe 4.5 ont d'ailleurs montré l'importance de cette phase absolue pour les impulsions ultracourtes. Aussi, la mise en évidence des régimes discutés ci-dessus nécessite le contrôle de la phase. En outre, le profil expérimental en éclairement de l'impulsion ne se limite pas à un seul éclairement tel qu'on peut le faire dans les calculs théoriques.

## 5.4 Conclusion

Ce chapitre a, tout d'abord, été consacré à l'étude de l'influence de l'éclairement sur la dynamique de l'ionisation simple et double de  $\text{H}_2$  avec des impulsions laser de 10 fs de durée afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux et théoriques. Il a été montré que le modèle théorique reproduit bien le fait, observé expérimentalement, que cette dynamique est plus rapide quand l'éclairement croît. Cette variation dans la dynamique s'observe par la translation vers les énergies plus importantes du pic d'explosion coulombienne dans les spectres d'énergie lorsque l'éclairement augmente.

Les différentes voies de fragmentation ont ensuite été analysées grâce à l'étude théorique de la dynamique nucléaire. La translation des spectres d'énergie implique que la molécule de dihydrogène est suffisamment sensible aux impulsions laser de durées inférieures ou égales à 10 fs pour réagir à la modification de l'éclairement crête de celles-ci dans la gamme de  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  à  $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ .

De plus, les résultats théoriques ont permis de mettre en évidence deux régimes différents dans la dynamique de l'ionisation double de  $\text{H}_2$ , en fonction de l'éclairement. Ils l'ont été par l'utilisation d'impulsions de 4 cycles optiques de durée totale, durée déjà expérimentalement atteinte. Le seuil de transition entre les 2 régimes se situe vers  $3,5 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Au dessus de ce seuil, le régime est «direct» et la production de protons a lieu dans le même demi-cycle optique que celle de  $\text{H}_2^+$ . Pour des éclairements inférieurs au seuil, l'ionisation double est «retardée» par rapport à l'ionisation simple et intervient au demi-cycle optique suivant.



# Chapitre 6

## Sensibilité de $\text{H}_2$ à un piédestal

### 6.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'étude expérimentale et théorique de  $\text{H}_2$  soumis à des impulsions laser de même durée à mi-hauteur mais de formes différentes montre que cette molécule est très sensible à la forme temporelle de l'impulsion laser et peut éventuellement servir d'outil diagnostic de la qualité de l'impulsion laser. En effet, une impulsion laser peut présenter un piédestal ainsi que le montre la figure 6.1 qui présente deux signaux d'autocorrélations interférométriques (voir paragraphe 3.4.3) différents. Ces piédestaux, malgré leur faible amplitude, perturbent  $\text{H}_2$  suffisamment pour altérer les spectres d'énergie et ainsi permettre leur détection.

Dans ce chapitre, des expériences à une impulsion mettront, tout d'abord, en évidence cette altération qui sera ensuite expliquée par des expériences de type pompe-sonde. Les résultats théoriques seront également présentés afin de confirmer l'analyse expérimentale. L'étude du paquet d'ondes nucléaire au cours du temps permet également de mieux comprendre la façon dont la molécule réagit aux deux types de forme d'impulsion.

### 6.2 Résultats expérimentaux

#### 6.2.1 Expérience à une impulsion

En premier, des expériences à une impulsion unique ont été réalisées. La figure 6.2 montre les spectres d'énergie cinétique sur une échelle logarithmique pour une impulsion optimisée en pointillés bleus et pour une impulsion «non optimisée» en trait plein rouge. Le «déréglage» de cette impulsion est effectué en ne compensant pas exactement le déphasage des différentes com-

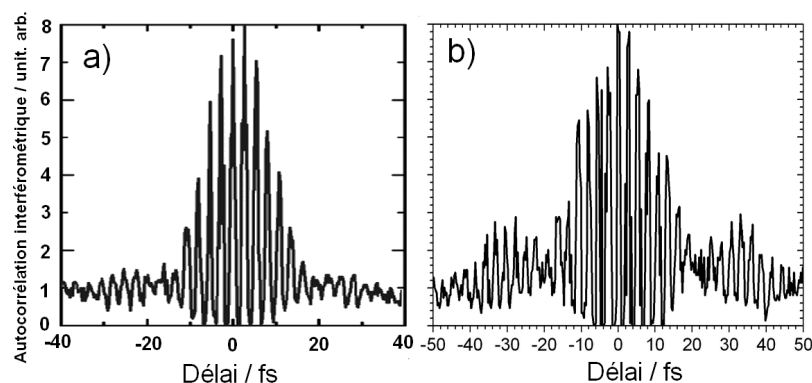


FIG. 6.1 – Signal d'autocorrélation interférométrique a) d'une impulsion laser ne présentant pas de piédestal b) d'une impulsion laser présentant un piédestal.

posantes spectrales de l'impulsion dû à la dispersion de temps de groupe tout au long de sa propagation dans la fibre creuse.

Sur la figure 6.2, la différence la plus notable se trouve dans l'apparition d'un pic autour de 3 eV pour l'impulsion dérégulée alors que le spectre d'énergie issu de l'impulsion optimisée montre une nette séparation entre les protons issus de la voie  $H^+ + H$  entre 0 et 2 eV et ceux de la voie  $H^+ + H^+$  entre 3 et 8 eV. La modification de la forme de l'impulsion a donc donné naissance à un pic d'énergie plus basse que le pic principal d'explosion coulombienne.

Des expériences de type pompe-sonde ont ensuite été réalisées dans le but d'obtenir des renseignements sur la forme altérée de cette impulsion.

### 6.2.2 Expérience de type «pompe-sonde»

Ces expériences à deux impulsions ont pour but de montrer que le pic à 3 eV observé avec l'impulsion unique «non optimisée» provient d'une altération de la forme temporelle de l'impulsion laser. Pour cela, deux impulsions d'une durée de 10 fs, optimisées et présentant une trace d'autocorrélation interférométrique sans piédestal sont envoyées vers la zone d'interaction. La première, la pompe a un éclairement crête de  $1,4 \times 10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$ . Un délai de 24 fs est créé avant d'envoyer la sonde dont l'éclairement est de  $3,4 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ .

La figure 6.3 représente les différents spectres d'énergie sur une échelle logarithmique. La courbe en tirets bleus illustre l'impulsion pompe et celle en pointillés noirs est la distribution d'énergie cinétique issue de la sonde

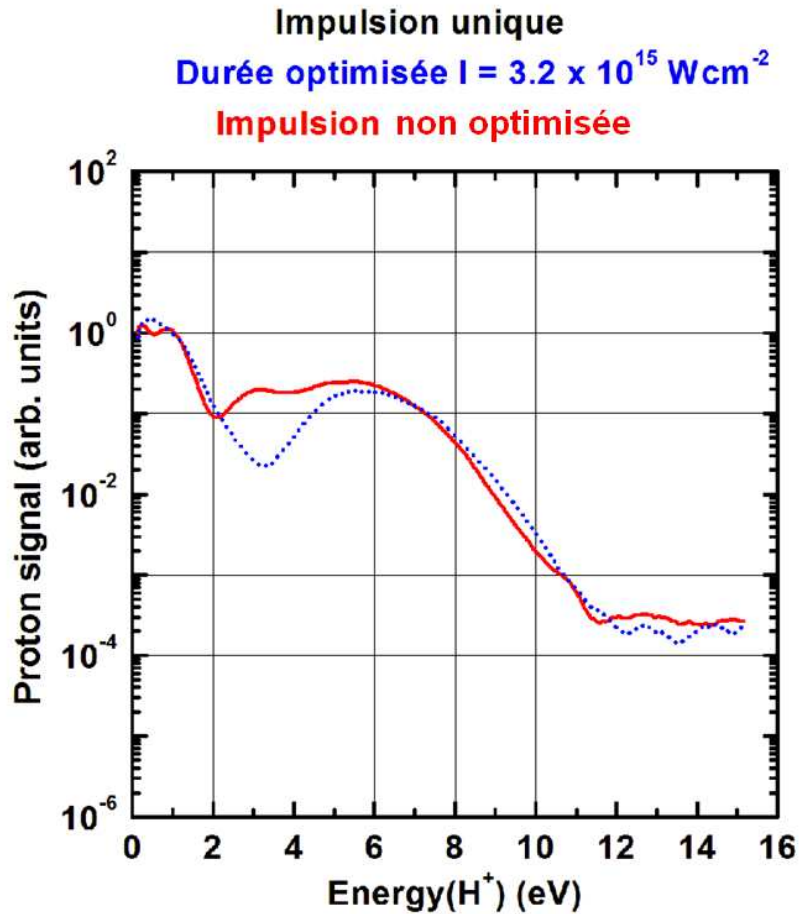


FIG. 6.2 – Spectre expérimental d'énergie cinétique de protons pour une impulsion unique de 10 fs et un éclairement de  $I = 3,2 \times 10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$ . En traits pointillés bleus est représenté le spectre issu d'une impulsion laser optimisée. La ligne continue rouge illustre le spectre issu d'une impulsion «non optimisée», c'est-à-dire dont la dispersion de temps de groupe n'a pas été compensée exactement.

seule. La sonde est trop faible pour produire seule, de manière significative, des protons en comparaison de la pompe. Ceux de la voie  $H^+ + H^+$  (entre 3 et 8 eV) ont un signal plus petit que celui de l'impulsion pompe d'un facteur proche de  $10^5$  et les protons issus de la dissociation de  $H_2^+$  (entre 0 et 2 eV) y sont 1000 fois moins nombreux. Le signal de la pompe seule ressemble fortement au spectre d'énergie de l'impulsion optimisée de la figure 6.2 puisque les deux impulsions sont optimisées et qu'elles sont sensiblement du même



éclairage.

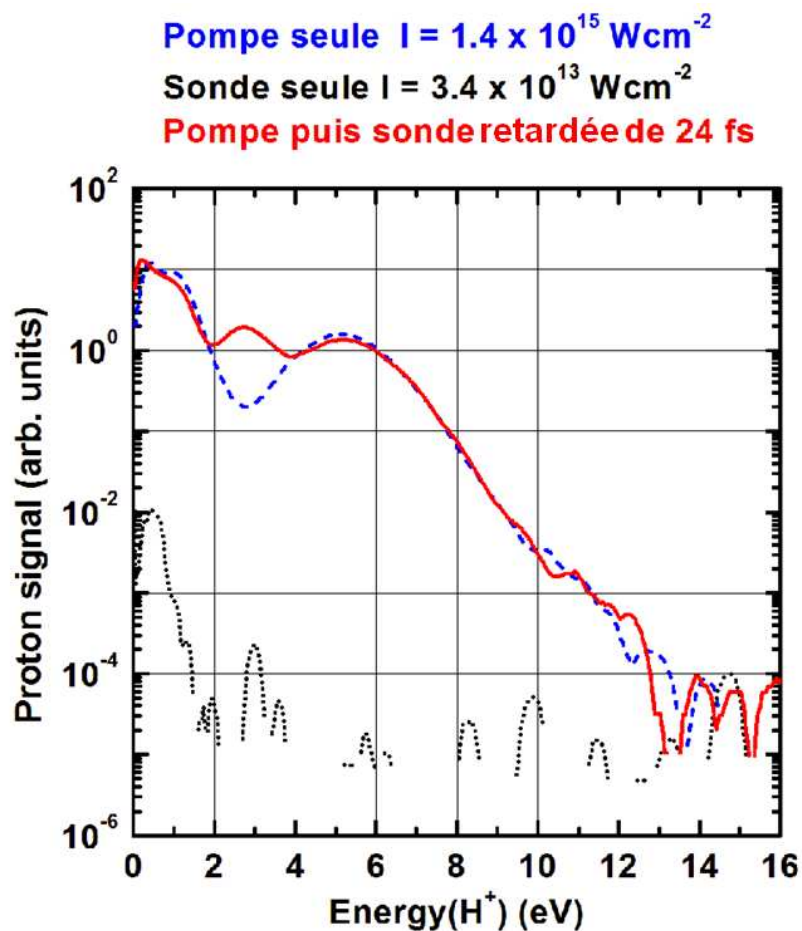


FIG. 6.3 – Spectres expérimentaux d'énergie cinétique de protons issus d'une impulsion d'éclairage  $I = 1,4 \times 10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$ , dite «pompe», d'une impulsion d'éclairage  $3,4 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ , dite «sonde» et de la succession de la pompe puis la sonde, espacées de 24 fs. En pointillés noir se trouve le spectre issu de la sonde seule. En tirets bleus est représenté le spectre issu de la pompe seule et en traits pleins rouges est illustrée le spectre issu de la pompe suivie de la sonde.

En trait plein rouge se trouve le spectre d'énergie produit par la pompe suivie de la sonde avec un retard de 24 fs entre les centres des deux impulsions. Le pic à 3 eV apparaît à nouveau comme sur la distribution d'énergie de l'impulsion non optimisée de la figure 6.2. La pompe génère des protons dont le signal est visible sur les spectres d'énergie, mais l'interaction entre  $H_2$  et

cette impulsion engendre également des ions moléculaires  $\text{H}_2^+$ . Ces ions, sous l'influence du champ laser, commencent alors à s'étirer. Le délai de 24 fs entre les deux impulsions leur permet de continuer à s'allonger avant d'être ionisés par la sonde. Cette dernière est en principe trop faible pour les ioniser seule mais ils ont maintenant atteint l'intervalle de distance internucléaire critique dans lequel l'effet d'ionisation augmentée par résonance de charge agit. Cet effet facilite grandement l'ionisation de  $\text{H}_2^+$  par la sonde. Comme cet effet agit pour des distances internucléaires relativement grandes, le pic engendré le sera à des énergies cinétiques relativement petites.

La similitude entre les spectres d'énergie issus de l'impulsion unique non optimisée et de l'expérience «pompe-sonde» suggère donc que la réponse moléculaire de  $\text{H}_2$  est très sensible à la qualité temporelle de l'impulsion laser.

## 6.3 Résultats théoriques

Les résultats théoriques présentés ci-après vont permettre d'obtenir une confirmation de ce qui a été observé dans les expériences. En outre, certains outils théoriques permettent de suivre dans le temps la dynamique d'ionisation et aident ainsi à comprendre la physique sous-jacente à la sensibilité de  $\text{H}_2$  à la forme de l'impulsion. Pour des raisons pratiques, il n'a pas été possible de simuler deux impulsions de 10 fs séparées temporellement de 24 fs. En effet, cette simulation aurait nécessité trop de temps de calcul et de ressources informatiques. Ici est simulée une pré-impulsion peu intense qui ne déclenche pas l'explosion coulombienne mais qui permet l'ionisation simple de la molécule. Une seconde impulsion, plus intense et décalée dans le temps, provoque alors l'explosion coulombienne. Les impulsions simulées ont une durée totale de 4 cycles optiques chacune. Les éclairagements ont été choisis à  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  pour la pré-impulsion et à  $10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$  pour l'impulsion principale.

### 6.3.1 Spectres d'énergie cinétique

La figure 6.4 montre les éclairagements des impulsions simulées. La simulation «sans pré-impulsion» ne comporte que la deuxième impulsion, à  $10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$  tandis que la simulation «avec pré-impulsion» contient les deux, séparées d'environ 11 fs. Les spectres d'énergie engendrés par ces deux simulations sont présentés sur la figure 6.5. Les résultats rappellent qualitativement ceux des expériences. Sans la pré-impulsion, la distribution d'énergie cinétique des protons présente un pic unique pour l'explosion coulombienne, centré autour d'une énergie cinétique d'environ 7 eV, plus grande que dans

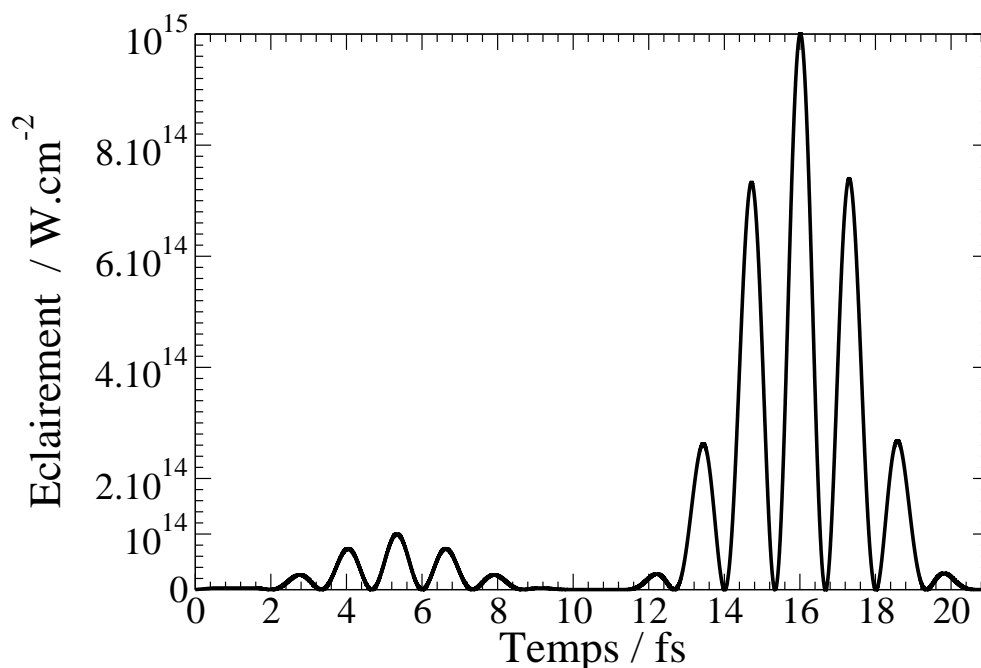


FIG. 6.4 – Éclairement laser de l’impulsion principale à  $10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$  et de la pré-impulsion à  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  utilisées dans les calculs. Chacune des deux impulsions a une durée totale de 4 cycles optiques et une phase absolue  $\varphi = 0$ . Les impulsions sont séparées de 11 fs.

l’expérience correspondante puisque l’impulsion est de durée plus courte. Puis, quand une pré-impulsion d’éclairement dix fois moindre est ajoutée, un pic d’énergie plus faible, à 5 eV, apparaît. L’énergie cinétique du pic à 5 eV correspond à une explosion coulombienne de la molécule à une distance internucléaire de 2,72 u.a, soit 1,3 u.a. au-delà de la distance internucléaire d’équilibre de  $H_2$ . L’effet CREI est la cause de l’amplification de ce pic, lui permettant d’atteindre une amplitude comparable à celle du pic principal, le doublage de la durée étant la cause de l’amplification globale de l’intensité du spectre d’énergie. Bien que cet effet soit généralement constaté à des distances internucléaires  $R$  plus élevées, les résultats théoriques sur  $H_2^+$  de la référence [29], effectués pour des conditions proches, montrent que l’amplification de l’ionisation entre la distance internucléaire d’équilibre  $R_e$  et  $R_e + 1,3$  u.a. est d’environ un ordre de grandeur. Enfin, un troisième pic de très faible amplitude est apparu à 1,8 eV, suggérant l’apparition d’un mécanisme d’ionisation des fragments issus de la voie de dissociative  $H^+ + H$  initialement créés par la pré-impulsion. Cette interprétation sera confirmée

au paragraphe suivant.

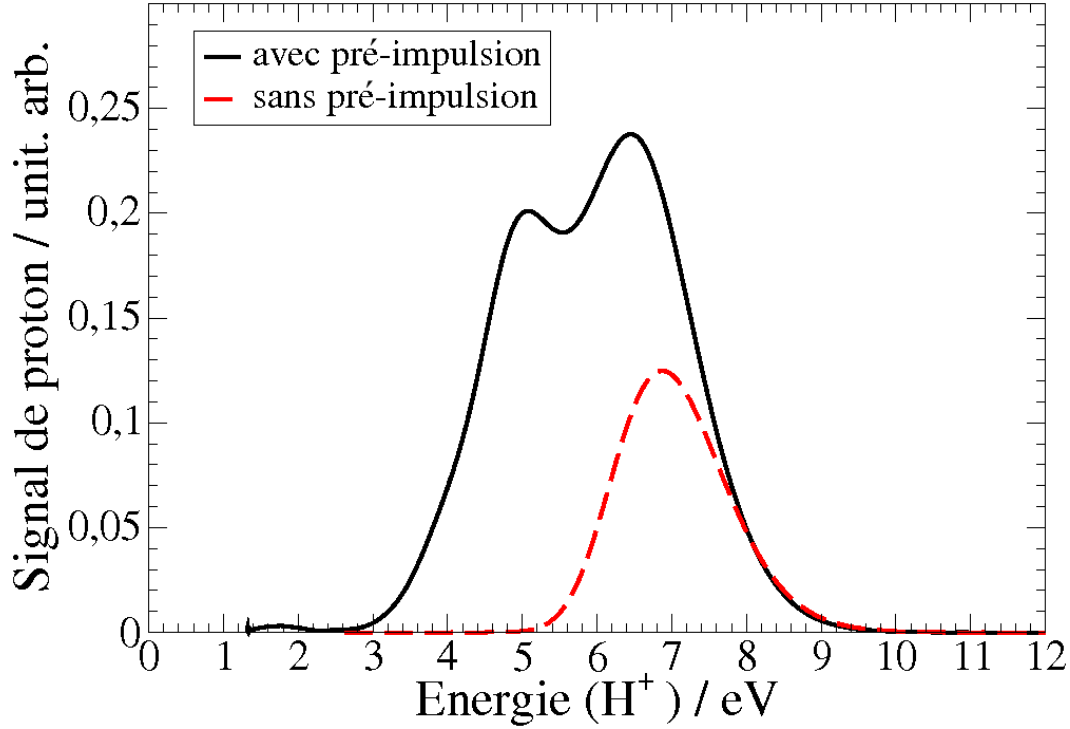


FIG. 6.5 – Spectres théoriques d'énergie cinétique des protons issus de l'impulsion de la figure 6.4 avec (en traits pleins noirs) et sans (en tirets rouges) la pré-impulsion à  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ .

### 6.3.2 Analyse temporelle

Les probabilités d'ionisations simple et double de la molécule  $\text{H}_2$  en fonction du temps (figure 6.6) permettent d'étudier la dynamique temporelle de son interaction avec deux impulsions laser consécutives. À la fin de la simulation, la molécule neutre a été entièrement ionisée (voir tableau 6.1). Enfin, ce sont essentiellement les trois oscillations les plus intenses de la pré-impulsion et de l'impulsion principale qui participent aux ionisations de  $\text{H}_2$ .

Ionisation simple	Ionisation double
94,5 %	5,5 %

TAB. 6.1 – Tableau des probabilités d’ionisations simple et double à l’issue de la simulation comprenant deux impulsions laser de 4 cycles optiques de durée totale et de phase absolue  $\varphi = 0$ . La première impulsion a un éclairement de  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et la deuxième de  $10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$ .

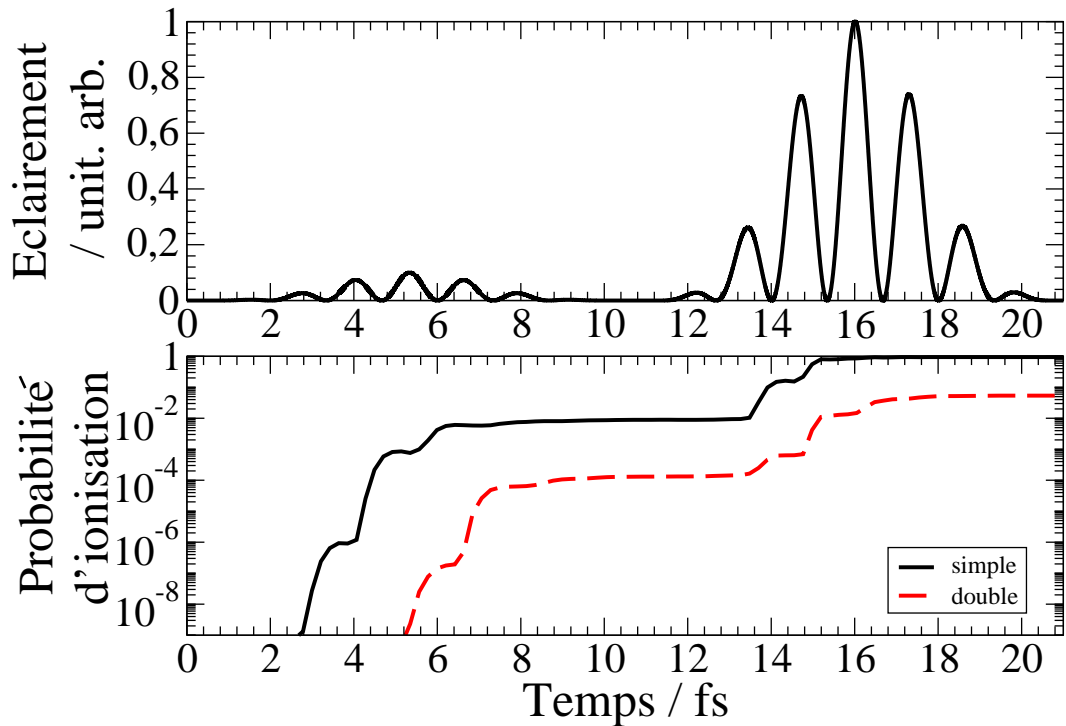


FIG. 6.6 – Probabilité d’ionisation simple et double de  $H_2$  en fonction du temps pour une suite de deux impulsions, d’éclairement crête de  $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  puis  $10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$ , de 4 cycles optiques de durée totale et de phase absolue  $\varphi = 0$ . L’éclairement correspondant est représenté au-dessus en fonction du temps.

La figure 6.7 présente l’éclairement de la pré-impulsion puis de l’impulsion principale en fonction du temps. En-dessous, et synchronisées temporellement, se trouvent les densités de probabilité du paquet d’ondes nucléaire en fonction de la distance internucléaire et du temps pour  $H_2$ ,  $H_2^+$  et les protons. L’analyse de cette figure donne des informations sur les différents «chemins» que prend le paquet d’ondes nucléaire, sous l’influence du champ laser. La

molécule neutre est déjà perturbée par la pré-impulsion. Cette perturbation explique que le pic à haute énergie se décale de 7 à 6,5 eV lorsque la pré-impulsion est présentée. En effet, une oscillation globale de  $H_2$  est visible sur la figure 6.7, oscillation pouvant être attribuée à une superposition cohérente d'états vibrationnels excités par effet Raman. Cette excitation peut conduire, dès lors, à une faible augmentation de la distance internucléaire, qui se répercutera lors de l'ionisation de la molécule sur le spectre d'énergie. De plus, suite à cette perturbation par la pré-impulsion, une partie de la fonction d'onde de  $H_2$  s'étire jusqu'à une distance internucléaire de 5,5 u.a., correspondant à un processus de dissociation dans une voie de type  $H + H$ . Mais ce sont surtout les oscillations les plus intenses de l'impulsion qui ionisent  $H_2$  et forcent la molécule à s'étirer.

L'ion moléculaire, sur la figure 6.7, est donc créé une première fois par la pré-impulsion aux alentours de  $t = 6$  fs et deux chemins sont visibles. Le premier chemin, où l'ion  $H_2^+$  s'étire jusqu'à 6,5 u.a. préfigure le pic à 1,8 eV du spectre d'énergie et sur lequel nous reviendrons au paragraphe suivant. Le deuxième chemin correspond à la production de l'ion moléculaire entre 10 et 14 fs, s'étirant de 2 à 3,5 u.a. en distance internucléaire. Mais ce canal a une intensité de trois ordres de grandeur inférieure au canal de  $H_2^+$  créé par l'impulsion principale à partir du temps  $t = 13,5$  fs à une distance internucléaire similaire. La distance internucléaire des ions moléculaires créés dans ce chemin augmente jusqu'à la fin de la simulation et les contributions générées par chacune des trois pics en éclairissement sont d'ailleurs visibles sur la figure correspondante.

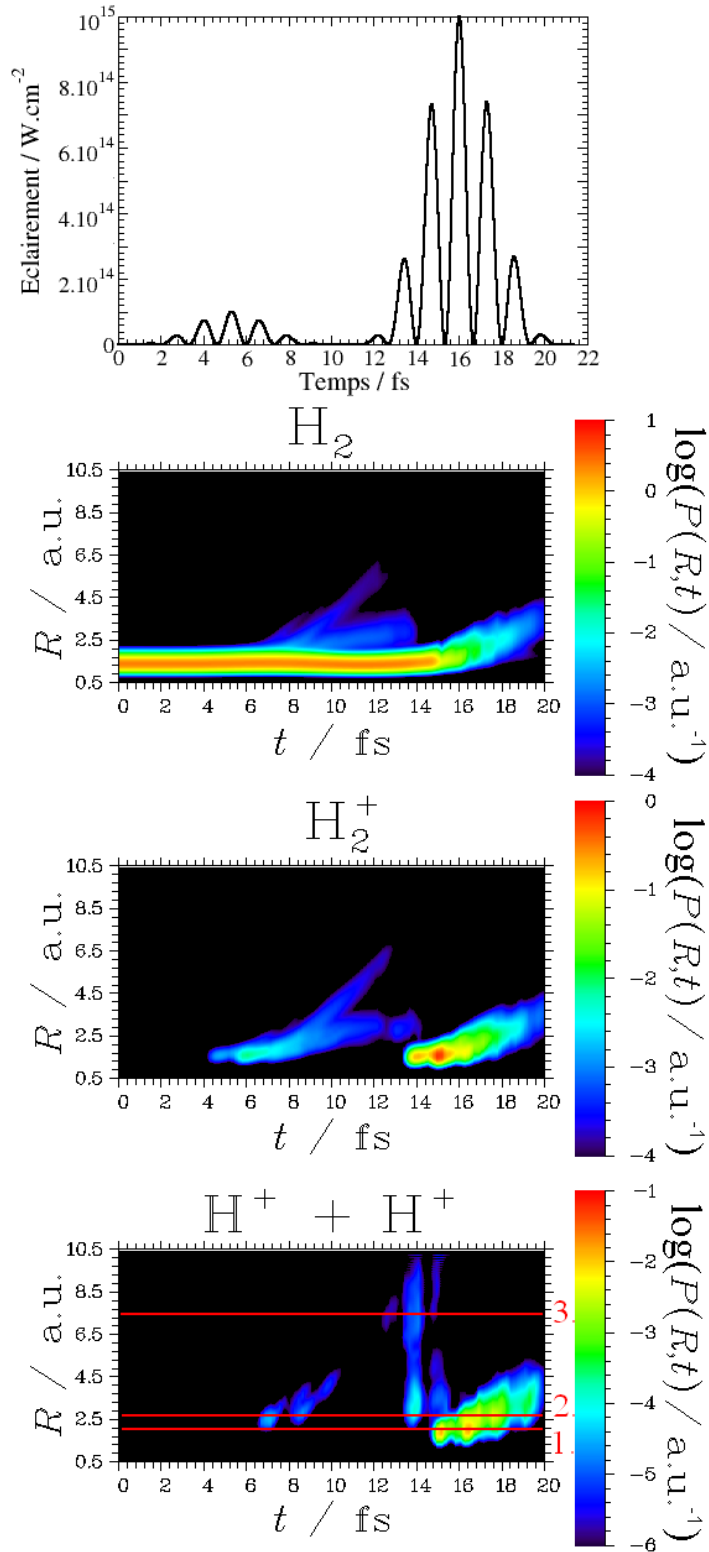


FIG. 6.7 – Densité de probabilité nucléaire, sur une échelle logarithmique, en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps  $t$  pour  $H_2$ ,  $H_2^+$  et  $H^+ + H^+$  en interaction avec une suite de deux impulsions laser. Chacune a une durée totale de 4 cycles optiques, une phase absolue  $\varphi = 0$ . Elles sont séparées de 11 fs. La pré-impulsion a un éclairement de  $10^{14} W.cm^{-2}$  et l'impulsion principale de  $10^{15} W.cm^{-2}$ . Au-dessus est représenté l'éclairement correspondant à ces impulsions en fonction du temps.

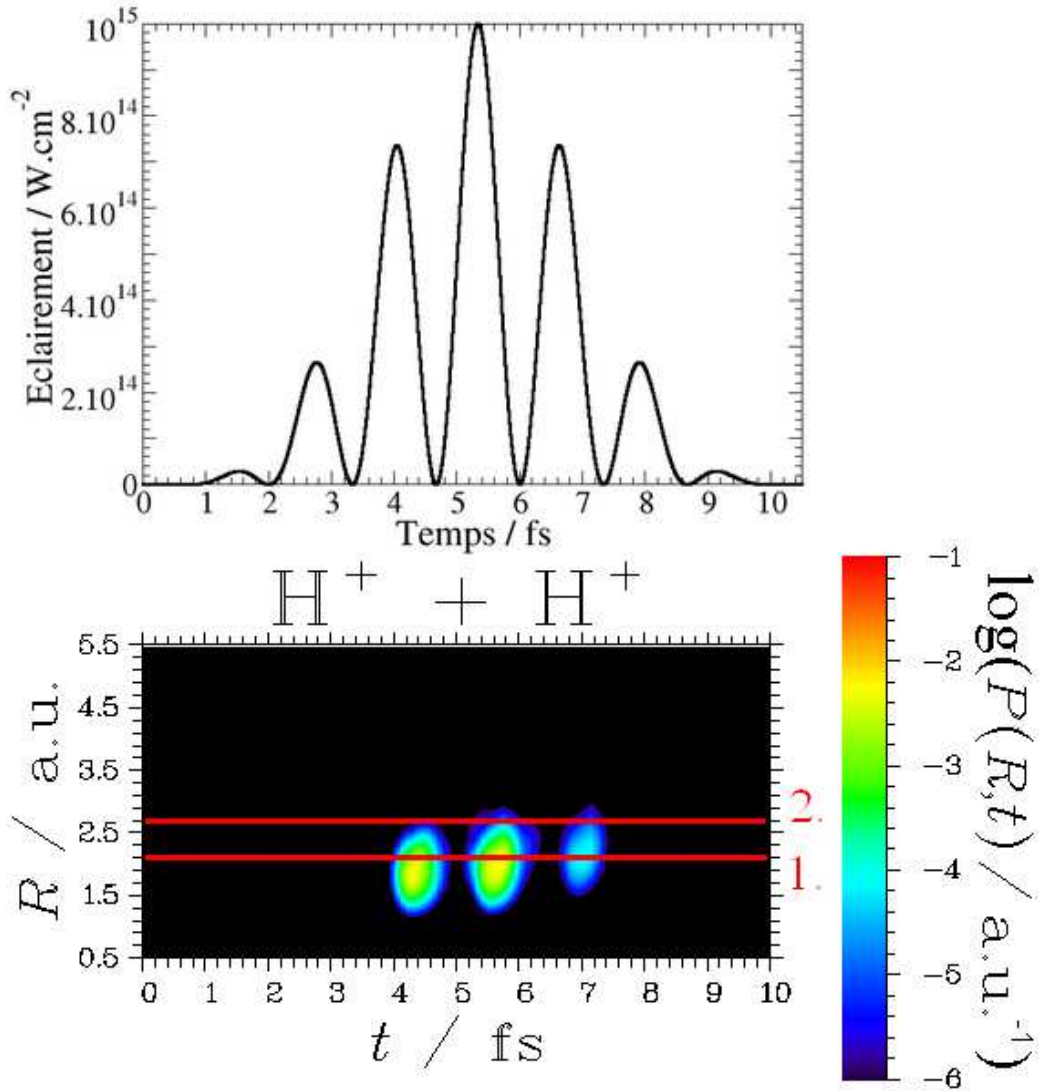


FIG. 6.8 – Densité de probabilité, sur une échelle logarithmique, de la voie  $H^+ + H^+$  en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps et éclairement de l'impulsion laser sans pré-impulsion pour les mêmes paramètres laser que la figure 6.7.

Il est possible de comparer la voie  $H^+ + H^+$ , sur la figure 6.7, avec le spectre «avec pré-impulsion» de la figure 6.5. Ce spectre d'énergie présente trois pics à 6,5 eV, 5 eV et 1,8 eV qui correspondent à une explosion coulombienne à une distance, respectivement, de 2,1 u.a., 2,7 u.a. et 7,5 u.a.. Ces distances sont repérées sur la figure 6.7 par les traits rouges horizontaux,



respectivement, 1, 2 et 3.

La pré-impulsion contribue à l'ionisation double de  $H_2$ , mais faiblement. Ensuite, l'impulsion principale interagit avec toutes les espèces moléculaires présentes, notamment avec les ions moléculaires produits par la pré-impulsion qui se sont étirés jusqu'à 6,5 u.a.. Ce sont ces ions qui, une fois ionisés, sont visibles dans la figure concernant la voie  $H^+ + H^+$  au temps  $t \simeq 13$  fs. Parmi cet îlot de protons issus d'une ionisation double séquentielle, la partie à grande distance internucléaire, entre 5 et 10 u.a., correspond, comme le montre le trait rouge numéro 3 au pic d'énergie cinétique centré autour de 1,8 eV. La partie comprise à cette date entre 2 et 4,5 u.a. est aussi noyée dans le signal de protons produit par l'impulsion principale.

La majorité des protons est produite par l'impulsion principale, entre  $t = 15$  et 20 fs, de manière directe puisque  $H_2^+$  et  $H^+ + H^+$  sont produits en même temps et de la même façon par cette impulsion. Cependant, la pré-impulsion a déjà perturbé le système moléculaire et c'est la raison pour laquelle le spectre d'énergie présente deux pics principaux. Le plus énergétique des deux, situé à 6,5 eV, soit  $R = 2,1$  u.a., et repéré par le trait rouge numéro 1 est formé par les deux contributions majeures à  $t = 15$  et 16,5 fs, suite aux deux maxima en éclairissement correspondants. Le pic à 5 eV est lui formé par le maximum en éclairissement situé à  $t = 17$  fs qui crée une contribution dans la production des protons à  $t = 18$  fs pour une distance internucléaire de 2,7 u.a., mise en évidence par le trait rouge numéro 2.

Afin de pouvoir séparer les influences de l'impulsion principale et de la pré-impulsion sur le spectre d'énergie, et donc sur la dynamique nucléaire de l'explosion coulombienne, il est intéressant de comparer la figure 6.7 (voie  $H^+ + H^+$ ) avec la figure 6.8. Cette dernière est identique à la première mais pour une impulsion laser sans pré-impulsion. Dans cette configuration aussi, seules les trois oscillations principales en éclairissement participent à l'ionisation double.

Toutes les contributions à la production de  $H^+ + H^+$  (soit les 3 «îlots») y sont générées en dessous de 2,7 u.a., distance repérée par le trait rouge numéro 2. L'îlot situé à la plus grande distance internucléaire est centré autour de 2,1 u.a., ce qui correspond à une explosion coulombienne de 6,5 eV. Les autres îlots sont situés à une distance  $R = 1,9$  u.a., soit 7,1 eV. Ces valeurs sont tout à fait compatibles avec le spectre d'énergie de l'impulsion unique de la figure 6.5 présentant un seul pic à 7 eV. Ceci explique pourquoi le spectre d'énergie «sans pré-impulsion» est centré autour d'une énergie plus grande. En effet, il n'y a pas eu de pré-impulsion pour venir perturber  $H_2$  : aucune dynamique nucléaire pouvant augmenter la distance internucléaire n'a pu être initiée avant l'impulsion principale.

## 6.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude expérimentale et théorique de l'influence de la forme temporelle d'une impulsion laser sur la dynamique nucléaire de  $H_2$  par l'intermédiaire des spectres d'énergie cinétique et des densités de probabilité en fonction du temps.

Expérimentalement, les spectres d'énergie cinétique issus d'une impulsion laser unique d'une durée de 10 fs montrent l'apparition d'un pic secondaire à plus basse énergie lorsqu'une impulsion «non optimisée» est utilisée. Ce «dérèglement» est effectué en ne compensant pas exactement la dispersion de temps de groupe de l'impulsion en sortie de fibre. Ce pic secondaire est reproduit par une expérience «pompe-sonde» dans laquelle la dispersion de temps de groupe de chaque impulsion est optimisée. Le délai de 24 fs entre la pompe et la sonde laisse le temps à la molécule de s'étirer avant d'interagir avec la deuxième impulsion. En outre, la molécule atteignant la distance critique, l'effet CREI augmente l'ionisation engendrant ce pic secondaire. Cette similitude suggère que le pic secondaire est dû à la présence d'un piédestal dans la forme de l'impulsion non optimisée.

De façon théorique, des simulations à impulsion unique et à deux impulsions ont aussi été réalisées. Lorsque l'impulsion principale est précédée d'une pré-impulsion d'éclairement 10 fois moindre, l'apparition d'un pic secondaire est également observée. Les outils théoriques, permettant d'étudier la dynamique nucléaire durant l'impulsion, ont permis d'attribuer l'origine physique de ce pic secondaire à l'ionisation d'une partie de la molécule  $H_2$  par la pré-impulsion. Là encore, l'effet CREI facilite l'apparition de ce pic.

Les résultats expérimentaux et théoriques présentent donc une forte analogie permettant d'appuyer l'hypothèse selon laquelle la molécule de dihydrogène est très sensible à la qualité temporelle de l'impulsion laser, et  $H_2$  peut donc servir d'outil diagnostic utile au réglage des impulsions ultracourtes.



# Chapitre 7

## Mécanismes d'ionisation double

### 7.1 Introduction

En champ laser intense, l'éjection des électrons ne suit pas nécessairement un schéma séquentiel où, par définition, le premier électron est arraché suivi du deuxième. Les deux ionisations peuvent être corrélées et avoir ainsi une influence mesurable sur le spectre des protons issu de l'explosion coulombienne. Deux mécanismes sont susceptibles de se présenter. Le premier est une éjection simultanée des deux électrons, sous la forme d'une ionisation double non séquentielle «directe». Cette voie donne des protons dont l'énergie est la plus proche de l'énergie limite de la répulsion coulombienne (celle qui équivaudrait à une explosion coulombienne à la distance internucléaire d'équilibre de  $H_2$ ), comme le montre le paragraphe 7.2.1. Le deuxième mécanisme, l'ionisation double non séquentielle «indirecte», peut s'expliquer par un modèle de recollision en 3 étapes [28, 78] tel que l'illustre la figure 7.1.

Le champ laser modifie le potentiel de l'état fondamental de  $H_2$  et facilite ainsi, par effet tunnel, l'éjection du premier électron (figure 7.1, étape 1). Ce dernier est accéléré dans le champ laser et retourne vers les noyaux quand la direction vers laquelle pointe le champ électrique s'inverse (figure 7.1, étape 2). L'étape 3 de la figure 7.1 illustre les trois phénomènes possibles engendrés par ce mécanisme de recollision. L'électron peut se recombiner avec l'ion moléculaire, ce qui engendre l'émission d'un photon dont l'énergie est la somme de son énergie d'ionisation et de l'énergie cinétique qu'il a gagnée dans le champ laser (proportionnelle à l'énergie pondéromotrice). C'est le phénomène de génération d'harmoniques d'ordre élevé. La fréquence du photon émis est un multiple impair de celle des photons du laser à l'origine de cette génération d'harmoniques. En effet, l'interaction dipolaire électrique ne peut coupler que des états dont les fonctions d'onde sont de symétries

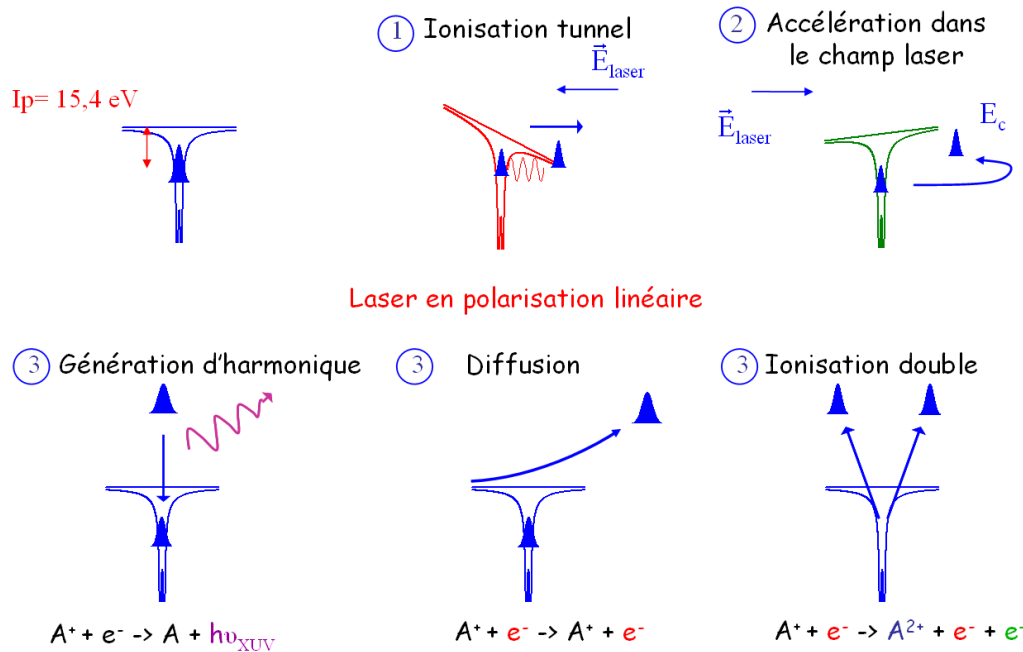


FIG. 7.1 – Schéma du modèle en 3 étapes du mécanisme de recollision[28, 78].

opposées. En conséquence, lorsque le système revient dans le même état de départ, le nombre total de photons mis en jeu, photons absorbés et photon harmonique émis, doit être pair. L'électron peut aussi subir une diffusion avec le cœur ionisé et ainsi gagner à nouveau de l'énergie cinétique. Enfin, il peut interagir avec le deuxième électron pour amorcer une ionisation double, appelée non séquentielle car les deux électrons sont corrélés, mais indirecte car elle se produit en plusieurs étapes successives (ionisation simple, recollision puis ionisation double). Cette succession d'étapes se répète à chaque demi-période du cycle optique, soit toutes les 1,3 fs, ce qui produit, là encore, des protons d'énergie élevée. Ce mécanisme nécessite une polarisation linéaire du laser [8, 79].

Les mécanismes d'ionisation double directe et par recollision seront mis en évidence de façon théorique grâce à l'analyse des dynamiques nucléaire et électronique. De plus, afin de montrer l'importance du rôle de la recollision dans le mécanisme du même nom, une analyse comparative sera faite entre deux impulsions laser de même caractéristiques générales mais dont l'une est

modifiée de façon à empêcher le mécanisme de recollision. Enfin, des résultats expérimentaux montrent que l'on peut aussi détecter expérimentalement l'ionisation double non séquentielle, à partir de spectres de protons à condition d'utiliser des impulsions ultracourtes.

## 7.2 Mise en évidence des différents mécanismes

La mise en évidence de ces mécanismes passe par l'utilisation d'impulsions laser les plus simples possibles. Chaque demi-période du champ électrique ajoute à la complexité des résultats à analyser, il faut donc utiliser les impulsions les plus courtes possibles, soit ici 1 cycle optique de durée totale. Il faut également que l'éclairement soit suffisamment élevé pour arracher les deux électrons simultanément. C'est pourquoi le choix s'est ici porté sur un éclairement de  $I = 7 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Enfin, pour étudier le mécanisme de recollision, il faut que le champ électrique de l'impulsion présente deux maxima de signes opposés. C'est le cas d'une impulsion de 1 cycle optique de durée totale et de phase absolue  $\varphi = \pi/2$ . Concrètement, l'analyse des résultats se fait par les différents outils théoriques introduits dans le paragraphe 2.3.

L'étude des mécanismes d'ionisation double débutera par l'analyse de la dynamique induite par une impulsion laser de phase absolue  $\varphi = 0$  dont les mécanismes sont moins complexes pour ensuite étudier celle induite par une impulsion de phase absolue  $\varphi = \pi/2$  et ainsi aborder le mécanisme de recollision.

### 7.2.1 Ionisation double directe

La figure 7.2 montre les probabilités d'ionisation simple et double de  $\text{H}_2$ , en fonction du temps, lorsque cette molécule est soumise à une impulsion laser de durée totale de 1 cycle optique et de phase absolue nulle. Le champ électrique de cette impulsion est également représenté, sur la même échelle temporelle. Ce champ permet d'étudier l'ionisation double directe puisqu'il est essentiellement composé d'un pic principal qui ne fera qu'éloigner les deux électrons des protons. La probabilité d'ioniser une fois la molécule neutre est composée de deux parties.

La première, entre 0,5 et 1 fs, est faible et est due au minimum local du champ électrique à 0,5 fs. La deuxième est la contribution majeure à la production de  $\text{H}_2^+$ . Elle est due au pic principal du champ. La probabilité d'ionisation double ne présente qu'une seule contribution. En effet, ôter les deux électrons est plus difficile et cette fois-ci, le premier minimum local du champ électrique ne suffit plus. Ces hypothèses sont confirmées par la

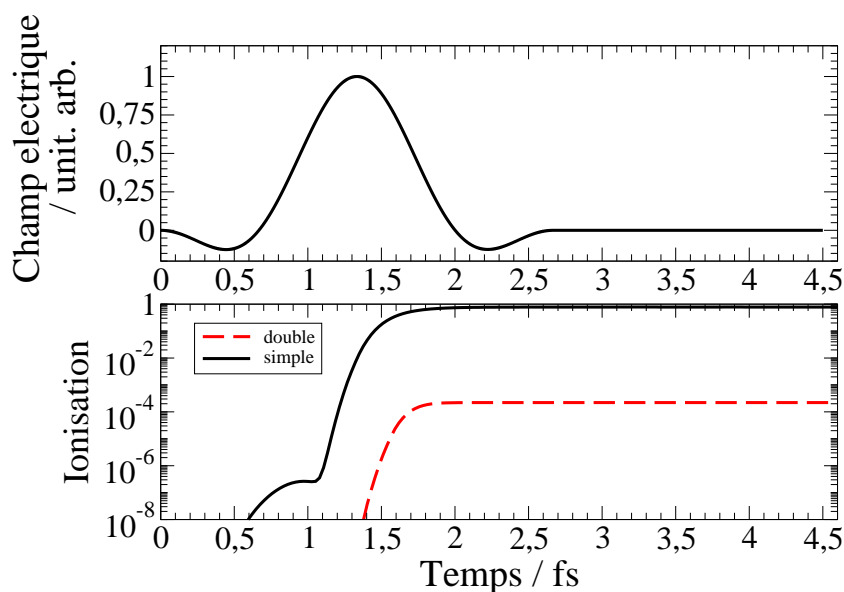


FIG. 7.2 – Probabilité d’ionisation simple et double de  $H_2$  en fonction du temps pour une impulsion d’éclairement crête  $I = 7 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , de durée totale 1 cycle optique et de phase absolue  $\varphi = 0$ . Le champ électrique correspondant est également représenté.

figure 7.3. Celle-ci représente les densités de probabilités  $P(R, t)$ , introduites au paragraphe 2.3.3, en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps  $t$  pour  $H_2$ ,  $H_2^+$  et  $H^+ + H^+$ . L’ionisation double directe est visible car l’ion moléculaire et les protons sont produits en même temps. L’ion  $H_2^+$  est produit à  $R = 1,5$  u.a., et le paquet d’ondes ainsi formé tend ensuite vers la distance internucléaire d’équilibre.

La dynamique électronique donne une autre vision de ces phénomènes physiques. La figure 7.5 montre les densités de probabilité électronique  $P(z_1, z_2)$  (voir paragraphe 2.3.4) à deux instants particuliers,  $t = 0,74$  fs et  $t = 1,66$  fs. Juxtaposé, le champ électrique de l’impulsion permet, grâce aux flèches rouges, de repérer les instants choisis pour l’analyse. Enfin, pour la représentation graphique de ces distributions électroniques, la distance internucléaire de  $R = 2,2$  u.a. a été choisie.

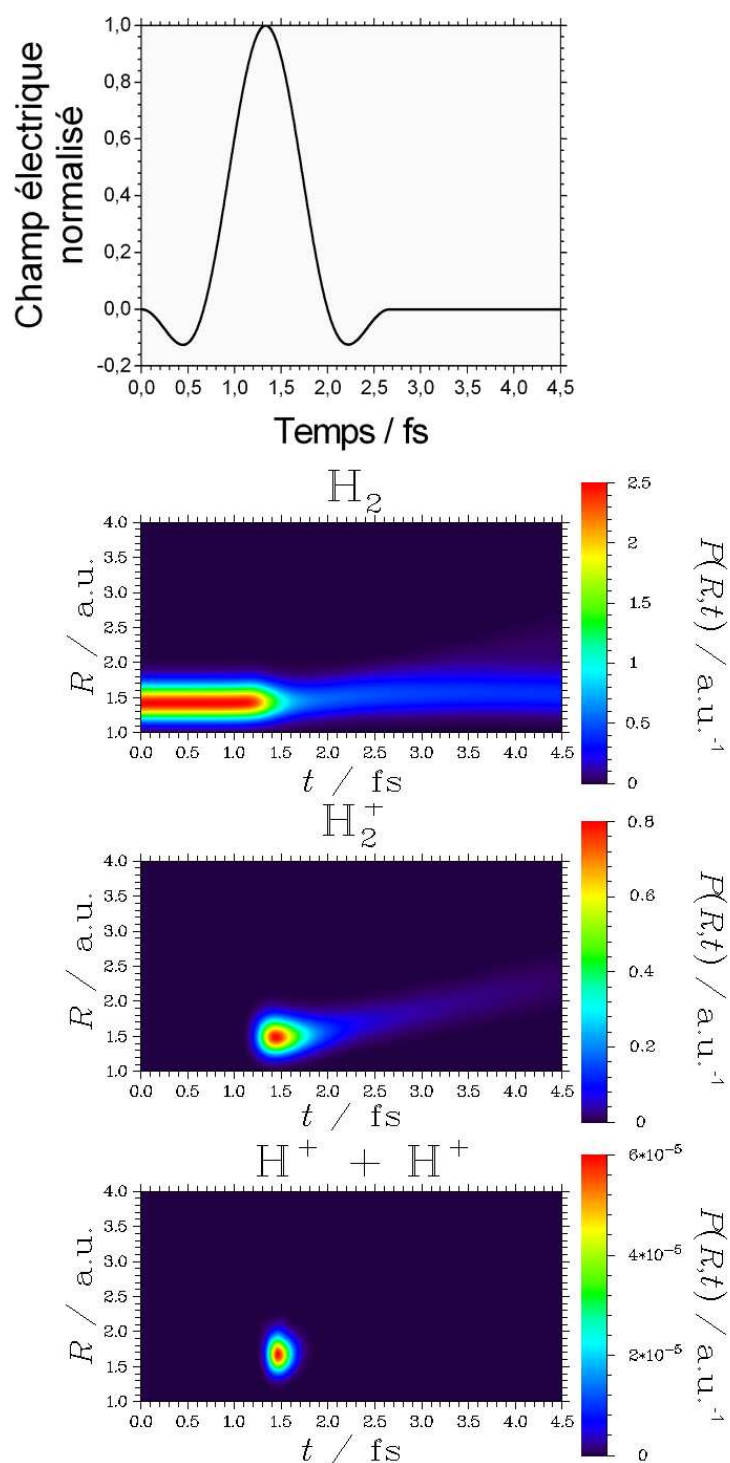


FIG. 7.3 – Densité de probabilité nucléaire  $P(R, t)$  en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps  $t$  pour  $H_2$ ,  $H_2^+$  et  $H^+ + H^+$  et des paramètres laser identiques à la figure 7.2. Au-dessus est représenté le champ électrique normalisé correspondant à cette impulsion.



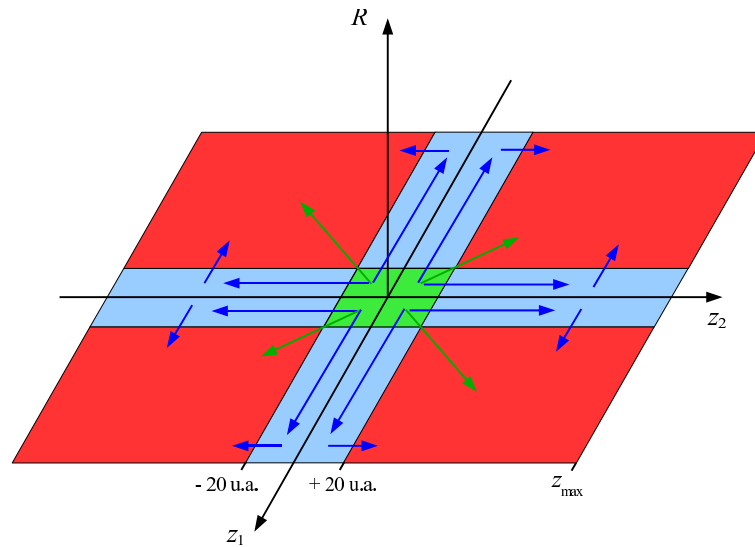


FIG. 7.4 – Schéma des différentes «zones» sur le plan  $(Oz_1z_2)$  à une distance internucléaire  $R$  donnée. En vert et au centre, est représentée la zone «H<sub>2</sub>». Les bandes bleues, le long de chacun des axes  $z_1$  et  $z_2$ , illustrent les zones «H<sub>2</sub><sup>+</sup>». Enfin, les carrés rouges symbolisent les zones «H<sup>+</sup> + H<sup>+</sup>». Les flèches bleues représentent l'ionisation double séquentielle. Les flèches vertes symbolisent l'ionisation double non séquentielle.

Le schéma 7.4 est utile afin de rappeler que les grilles de calcul, pour une distance  $R$  donnée, sont séparées en zones H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>+</sup> et H<sup>+</sup> + H<sup>+</sup>. Par conséquent, l'étude de la dynamique électronique consistera à analyser le chemin que les électrons empruntent pour engendrer l'explosion coulombienne. Il s'agira soit de l'ionisation double séquentielle, en passant par H<sub>2</sub><sup>+</sup> avant d'atteindre la zone H<sup>+</sup> + H<sup>+</sup>, soit de l'ionisation double non séquentielle, par passage direct de la zone H<sub>2</sub> à la zone H<sup>+</sup> + H<sup>+</sup>.

À  $t = 0,74 \text{ fs}$ , soit juste après le minimum local du champ électrique sur la partie (a) de la figure 7.5, le champ provoque l'ionisation simple de H<sub>2</sub> et pas d'ionisation double. Le champ étant négatif pour  $t \leq 0,74 \text{ fs}$ , les électrons se sont dirigés vers les  $z$  positifs et les deux bras observés sont chacun le long d'un des axes  $z$ , ce qui signifie que seule la zone H<sub>2</sub><sup>+</sup> a été atteinte.

À  $1,66 \text{ fs}$  (voir la partie (b) de la figure 7.5), le maximum du champ est alors dépassé de  $0,3 \text{ fs}$ . Les électrons ont été contraints de se déplacer vers les  $z$  négatifs et les ionisations doubles sont visibles. La forte répulsion électronique est visible sur la diagonale  $z_1 = z_2$ , augmentée par la modélisation unidimensionnelle des électrons, autour de laquelle la densité électronique est très faible. L'impulsion laser est, cependant, suffisamment intense pour arra-

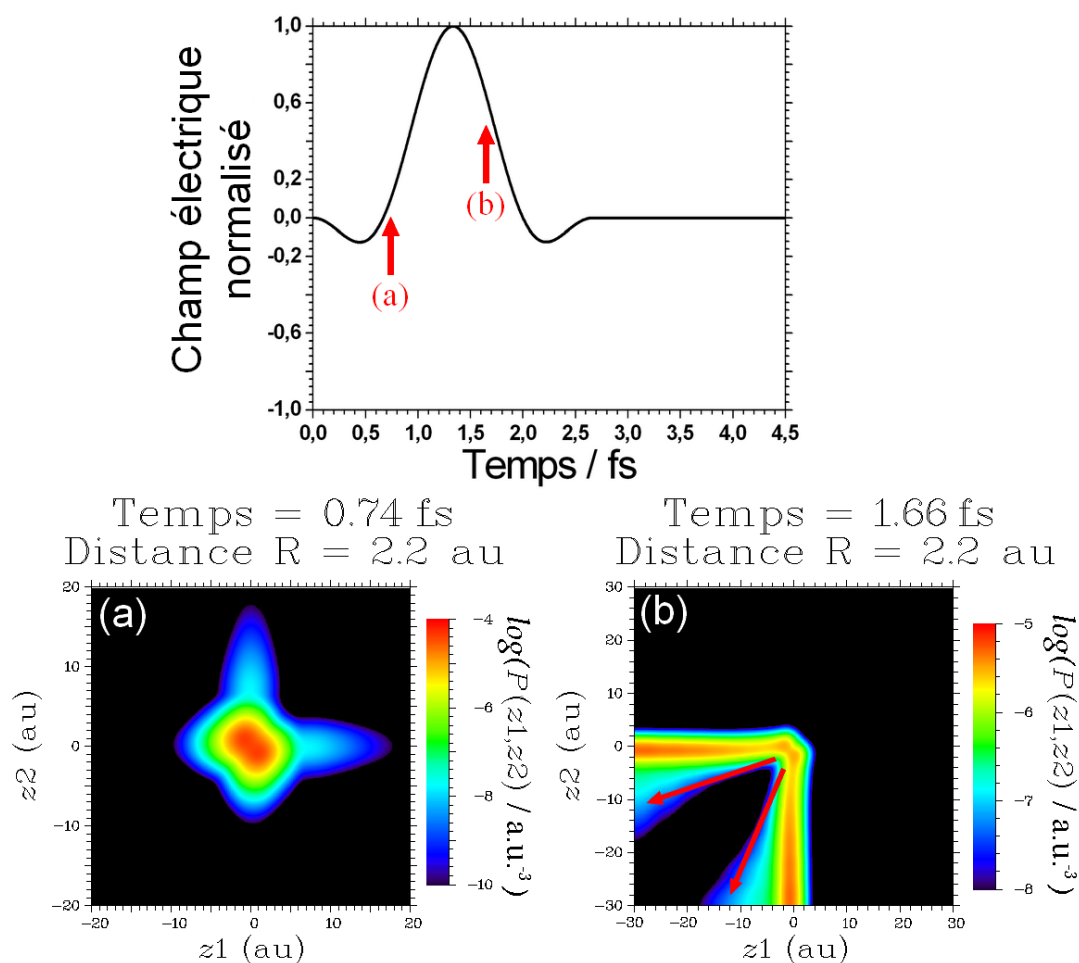


FIG. 7.5 – Densité de probabilité électronique  $P(z_1, z_2)$  sur une échelle logarithmique en fonction des distances à l'origine  $z_1$  et  $z_2$  de chacun des électrons pour des paramètres laser identiques à la figure 7.2. L'analyse s'effectue à une distance internucléaire  $R = 2,2$  u.a. et aux temps (a)  $t = 0,74$  fs et (b)  $t = 1,66$  fs. Le champ électrique normalisé correspondant à cette impulsion est juxtaposé et une flèche repère les instants sélectionnés.

cher les deux électrons en même temps par ionisation double non séquentielle, représentée par les flèches rouges de la densité de probabilité électronique.

## 7.2.2 Mécanisme de recollision

Pour l'étude du mécanisme de recollision, des impulsions de même enveloppe temporelle que celle du paragraphe précédent sont utilisées, mais leur phase absolue est fixée à  $\varphi = \pi/2$ . Cette modification permet d'obtenir le champ électrique le plus simple pouvant engendrer ce mécanisme. En effet, comme le montre le champ électrique en trait plein noir sur la figure 7.6, il est composé de deux extrema, un positif suivi d'un négatif. Le premier éloignera une partie de la densité électronique des noyaux et le deuxième l'y ramènera. Un deuxième champ électrique, un champ «tronqué» par opposition au champ «non modifié», est aussi utilisé. Il est représenté en tirets rouges sur la même figure. Il s'agit du même champ électrique, cependant, il a cette fois été mis à zéro pour  $t < 1,33$  fs, soit pendant la première moitié de l'impulsion laser. Ainsi, ce champ est privé de son pic éloignant les électrons des noyaux et ne pourra donc ioniser la molécule par un mécanisme de recollision. Il est à noter que ce champ électrique supprime également la possibilité de générer de l'ionisation double séquentielle. Nous allons par la suite comparer directement les résultats obtenus par les deux impulsions laser pour essayer de déterminer l'effet du mécanisme de recollision.

La figure 7.6 présente les probabilités d'ionisations simple et double de  $H_2$  en fonction du temps pour chacun des deux champs électriques. Chaque extremum des champs électriques contribue à produire  $H_2^+$ . Le champ laser non modifié présentant deux extrema, c'est aussi le nombre de contributions qui existent dans l'ionisation simple, la première entre 1 et 1,5 fs et la deuxième entre 2 et 3 fs. Le champ électrique tronqué ne présente qu'une seule contribution dans la production de l'ion moléculaire, entre 1,8 et 2,7 fs.

Pour cette même impulsion laser tronquée, la probabilité d'ionisation double est aussi aisée à interpréter. Toujours à cause de sa forme simplifiée, il n'y a qu'une contribution dans la formation de protons, entre 2 et 2,5 fs. Par contre, avec l'impulsion «non modifiée», l'ionisation double, plus complexe, peut être décomposée en trois étapes. Celles-ci sont notées sur la

Calcul à 1 cycle optique	Ionisation simple	Ionisation double
$\varphi = 0$	0,78	$2,2 \cdot 10^{-4}$
$\varphi = \pi/2$	0,39	$1,8 \cdot 10^{-4}$
$\varphi = \pi/2$ tronqué	0,22	$1,4 \cdot 10^{-6}$

TAB. 7.1 – Tableau des probabilités d'ionisation simple et double en fin d'impulsion d'éclairement crête  $I = 7 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  pour une durée totale de 1 cycle optique.

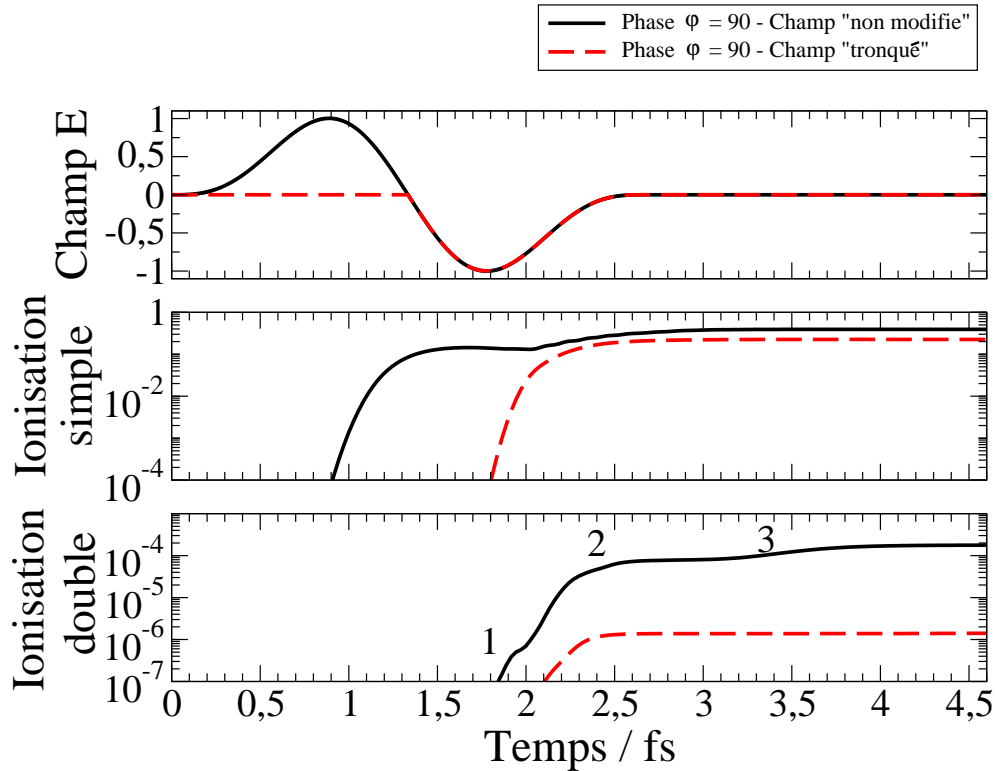


FIG. 7.6 – Probabilité d’ionisation simple et double de  $H_2$  en fonction du temps pour une impulsion d’éclairement crête  $I = 7 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , de durée totale 1 cycle optique et de phase absolue  $\varphi = \pi/2$ . Les courbes en trait plein se rapportent au champ électrique non modifié. Celles en tirets sont issues d’un champ électrique identique au précédent mais mis à zéro pour  $t < 1,3 \text{ fs}$ , dit tronqué. Les champs électriques correspondants sont représentés au-dessus.

figure idoine et se situent à environ 2, 2,5 et 3,5 fs. Chacun des mécanismes à l’origine de ces contributions sera mis en évidence ultérieurement. Il est cependant d’ores et déjà possible de voir que les mécanismes numéros 1 et 3 sont exclusivement dus soit à une ionisation double séquentielle, soit à la recollision, puisqu’ils n’ont pas d’équivalents apparents dans la probabilité d’ionisation double du champ tronqué. Le mécanisme numéro 2 apparaît simultanément dans les deux simulations, indiquant qu’il est sans doute créé par ionisation double directe. Cette hypothèse sera confirmée ultérieurement lors de l’analyse de la dynamique électronique.

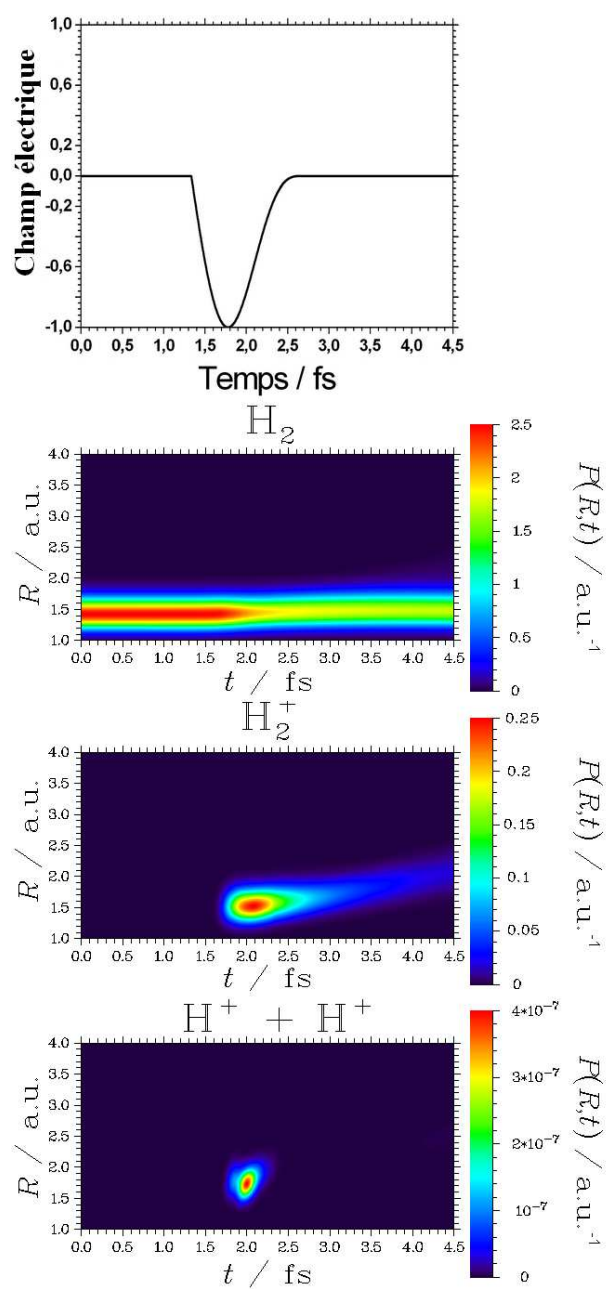


FIG. 7.7 – Densité de probabilité nucléaire  $P(R, t)$  en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps  $t$  pour  $H_2$ ,  $H_2^+$  et  $H^+ + H^+$  et pour des paramètres laser identiques à la figure 7.6. Le champ électrique tronqué est nul pour  $t < 1,3$  fs.

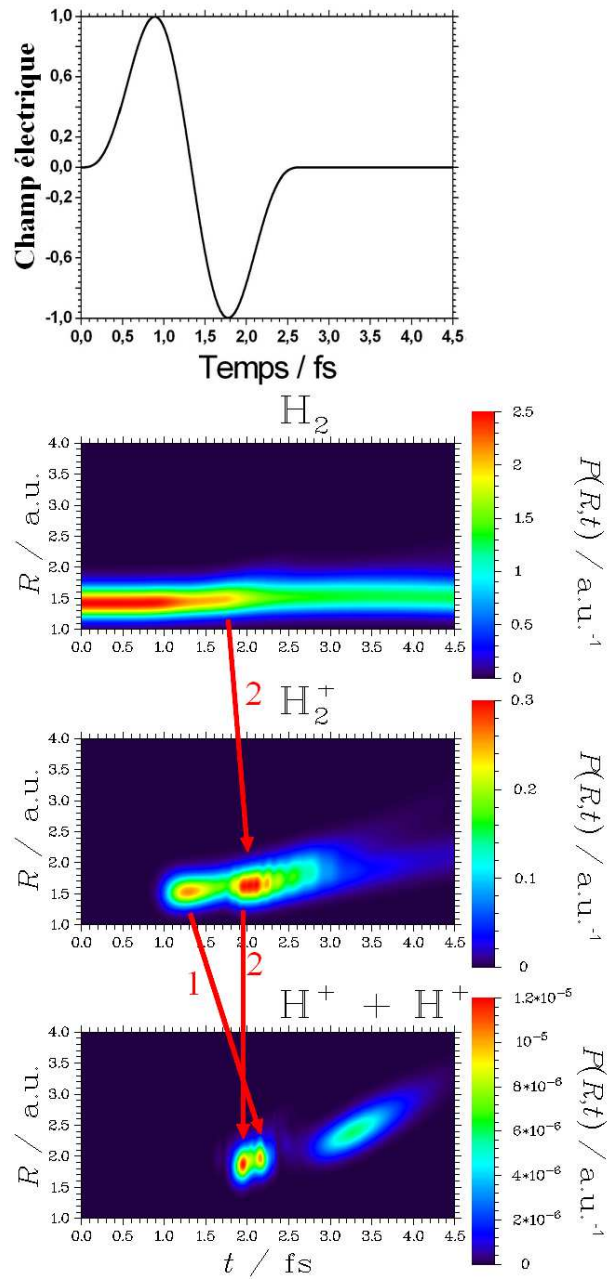


FIG. 7.8 – Densité de probabilité nucléaire  $P(R,t)$  en fonction de la distance internucléaire  $R$  et du temps  $t$  pour  $H_2$ ,  $H_2^+$  et  $H^+ + H^+$  et pour des paramètres laser identiques à la figure 7.6. Au-dessus est représenté le champ électrique normalisé correspondant à cette impulsion.

Enfin, l'analyse de cette figure permet de montrer que, dans les conditions décrites ici, le mécanisme de recollision est responsable de l'augmentation de plus de deux ordres de grandeur de l'ionisation double de  $H_2$  en fin de simulation, comme le montre le tableau 7.1, dans lequel sont données les différentes probabilités d'ionisation.

La dynamique nucléaire induite par le champ tronqué est montrée sur la figure 7.7. Le champ électrique et les densités de probabilité nucléaire sont représentés sur la même échelle temporelle. L'ionisation de la molécule  $H_2$  commence uniquement lorsque l'impulsion atteint son maximum et  $H_2^+$  et  $H^+ + H^+$  apparaissent après et simultanément, vers  $t = 2$  fs, ce qui est en accord avec la figure 7.6. Comme pour l'impulsion de phase absolue nulle, c'est ici le mécanisme «direct» qui est visible. Cette analogie était prévisible puisque les deux champs électriques présentent les mêmes caractéristiques temporelles.

Pour le champ non modifié (voir figure 7.8), la dynamique nucléaire peut se décomposer en plusieurs étapes. Tout d'abord, le premier pic du champ ionise une fois la molécule neutre, créant une première contribution dans la zone  $H_2^+$ , vers 1,3 fs. Les ions moléculaires ainsi créés doivent attendre le deuxième extremum du champ pour être ionisés. Ils contribuent alors au deuxième «îlot» dans la partie  $H^+ + H^+$  de la figure 7.8, à 2,2 fs comme le montre la flèche 1 sur ce graphique. En effet, ce délai permet à  $H_2^+$  d'atteindre une distance internucléaire un peu plus grande avant le deuxième pic du champ électrique. L'explosion coulombienne se fait donc à plus grande distance internucléaire.

Le deuxième extremum du champ ionise aussi directement  $H_2$  en ion  $H_2^+$  et en protons à  $t = 2$  fs, effet repéré par les flèches 2 sur ce graphique. La troisième contribution apparaît entre 3 et 4 fs, toujours en accord avec la figure 7.6, alors que le champ électrique est nul. Un résultat important de cette analyse est d'ores et déjà la mise en évidence de la réactivité très rapide de la molécule  $H_2$ . En effet, l'interaction avec une impulsion d'une durée aussi courte que 1 cycle optique en durée totale suffit à induire une explosion coulombienne jusqu'à  $R = 3$  u.a.. Le système moléculaire, dont la distance internucléaire initiale est de 1,4 u.a., a donc déjà eu le temps de s'étirer à une distance internucléaire double en réaction au champ laser ultracourt.

Pour expliquer l'origine physique des trois contributions dans l'ionisation double due au champ électrique non modifié de la figure 7.6, il est nécessaire d'analyser la dynamique électronique. Il est à nouveau possible de se reporter au schéma 7.4 dans le but de faire correspondre les densités électroniques observées dans ce paragraphe aux zones  $H_2$ ,  $H_2^+$  et  $H^+ + H^+$ . Ainsi, les différents mécanismes d'ionisation peuvent plus aisément être interprétés.

La figure 7.9 montre, à  $t = 1,9$  fs, soit juste après le deuxième pic du champ, la probabilité de présence électronique en fonction des coordonnées de chaque électron. Pour le champ tronqué (partie b) de la figure), seul l'ion moléculaire est produit comme le confirme la figure 7.6 des probabilités d'ionisation au même instant. L'impulsion laser non modifiée génère, de son côté, des protons par ionisation double séquentielle, indiquée par les flèches sur la partie a) de cette figure. Ce mécanisme séquentiel est à l'origine de la contribution numéro 1 dans les probabilités d'ionisation sur la figure 7.6. Il est également possible d'observer sur la figure 7.9 la formation transitoire d'une configuration ionique  $H^+H^-$ , indiquée par une flèche blanche, autour de  $z_1 = z_2 \simeq 2$  u.a.. La formation de cet état transitoire avait déjà été observée dans les travaux du groupe de A. D. Bandrauk [80].

La contribution numéro 2 est due à l'ionisation double non séquentielle. C'est ce qu'illustre la figure 7.10 prise à  $t = 2,2$  fs. Les flèches sur la partie a) de la figure repèrent cette ionisation double. Les deux électrons atteignent la zone  $H^+ + H^+$ , chacun s'éloignant des deux protons simultanément. L'état ionique  $H^+H^-$ , observé précédemment, peut être considéré comme un état relais à partir duquel l'ionisation double non séquentielle débute. En effet, la dynamique de cette ionisation double se réalise par «vagues» successives dont l'origine spatiale et temporelle est cet état ionique transitoire. Ces vagues successives se déplacent ensuite, sous l'effet du champ laser, vers les distances  $z$  plus grandes. L'échange d'énergie entre l'électron qui recollisionne et celui qui est resté proche des noyaux se fait donc par l'intermédiaire de cet état ionique.

Dans la partie b), correspondant au champ électrique modifié, la production de protons se fait par ionisation double séquentielle. Le mécanisme de recollision étant inexistant avec ce champ électrique, la molécule  $H_2$ , correspondant à la zone  $|z_1| \simeq |z_2| \leq 10$  u.a. sur la figure 7.10, ne présente pas d'excitation électronique importante (partie b) de la figure) en comparaison avec le champ non modifié (partie a) du graphique). En effet, ce champ provoque également l'apparition de nœuds dans la fonction d'onde électronique des zones  $H_2^+$ , indiquant que le processus de recollision engendre une excitation électronique de la molécule. Avec le champ tronqué, le mécanisme de recollision étant grandement limitée, la partie  $H_2$  de la grille est peu excitée, par rapport à la partie a) de la figure.



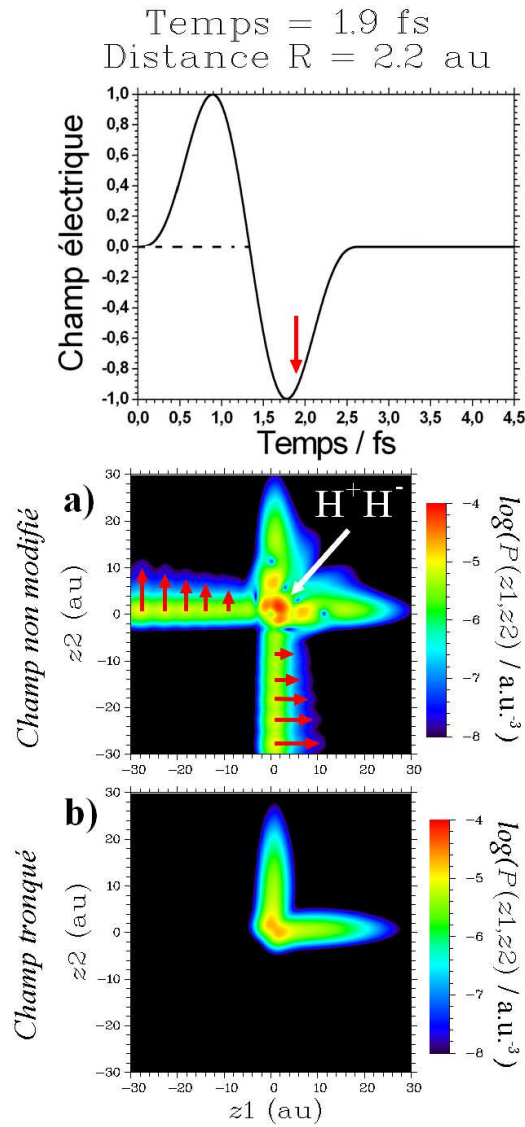


FIG. 7.9 – Densité de probabilité électronique  $P(z_1, z_2)$  sur une échelle logarithmique en fonction des distances à l'origine  $z_1$  et  $z_2$  de chacun des électrons, au temps  $t = 1,9$  fs et pour une distance internucléaire  $R = 2,2$  u.a. pour des paramètres laser identiques à la figure 7.6. La partie a) concerne les résultats avec le champ électrique non modifié. La partie b) concerne ceux avec un champ électrique identique tronqué.

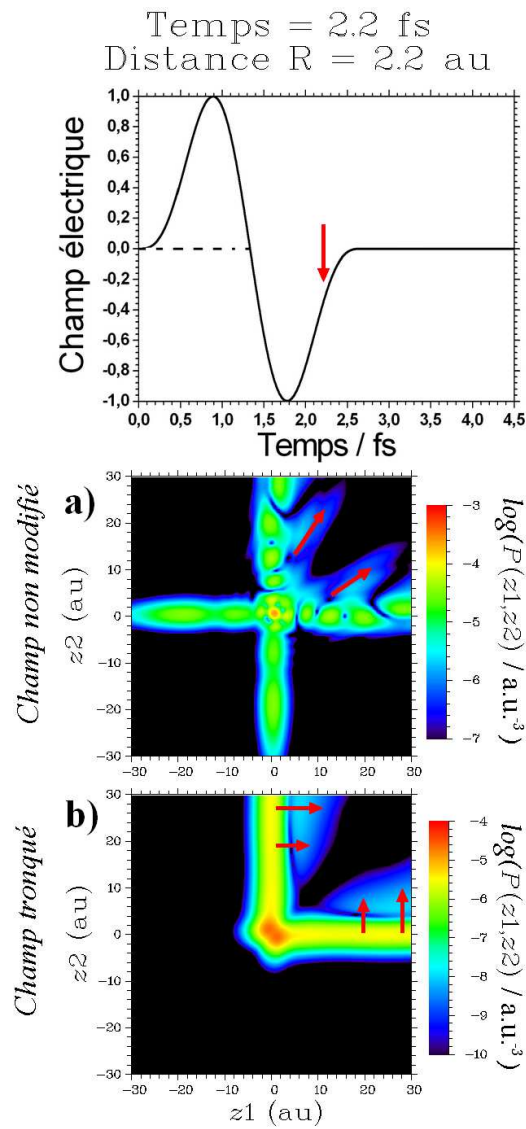


FIG. 7.10 – Densité de probabilité électronique  $P(z_1, z_2)$  sur une échelle logarithmique en fonction des distances à l'origine  $z_1$  et  $z_2$  de chacun des électrons, au temps  $t = 2,2$  fs et pour une distance internucléaire  $R = 2,2$  u.a. pour des paramètres laser identiques à la figure 7.6. La partie a) concerne les résultats avec le champ électrique non modifié. La partie b) concerne ceux avec un champ électrique tronqué.

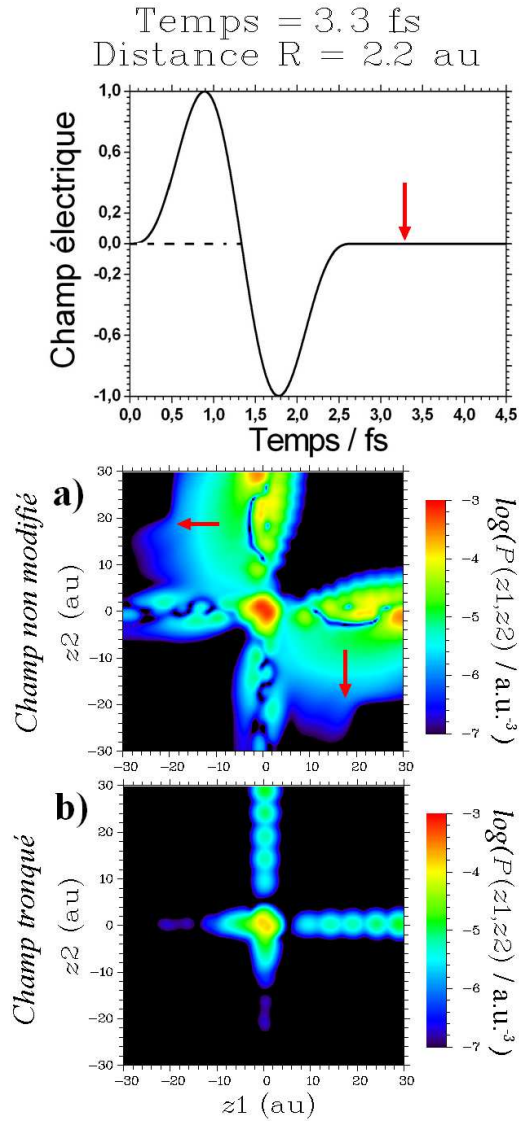


FIG. 7.11 – Densité de probabilité électronique  $P(z_1, z_2)$  sur une échelle logarithmique en fonction des distances à l'origine  $z_1$  et  $z_2$  de chacun des électrons, au temps  $t = 3,3$  fs et pour une distance internucléaire  $R = 2,2$  u.a. pour des paramètres laser identiques à la figure 7.6. La partie a) concerne les résultats avec le champ électrique non modifié. La partie b) concerne ceux avec un champ électrique tronqué. Les champs électriques normalisés correspondants à ces impulsions sont représentés au-dessus et une flèche repère l'instant sélectionné.

La figure 7.11 montre finalement des densités de probabilité électronique au temps  $t = 3,3$  fs, soit presque 1 fs après la fin de l'impulsion laser. L'ionisation double à partir d'états excités de  $H_2^+$  est encore observée, comme l'indiquent les flèches de la partie a) de la figure. Cela indique que des états hautement excités ont été peuplés. Ces états ont une énergie suffisante pour s'autoioniser rapidement. Alors, même en l'absence de champ extérieur, ils se dés excitent spontanément vers cette voie, provoquant l'apparition de la contribution numéro 3 sur la figure 7.6. Cette autoionisation est un phénomène également observé dans l'étude de l'ionisation de molécules par impacts d'ions [81].

### 7.3 Mise en évidence expérimentale

La mise en évidence expérimentale de l'ionisation double non séquentielle a été réalisée par l'étude des spectres d'énergie à 10 et 40 fs. La figure 7.12 présente les signaux de protons détectés en fonction de leur énergie cinétique pour une durée d'impulsion de 40 fs. La figure 7.13 montre ces signaux pour une impulsion de 10 fs de durée. En bleu, la polarisation du laser est linéaire et en rouge, circulaire. Afin de comparer les signaux issus de ces deux polarisations, les éclairagements laser ont été choisis tels que  $I_{circ} = 2 \times I_{lin}$  où  $I_{circ}$  est l'éclairement de l'impulsion laser à polarisation circulaire et  $I_{lin}$  est alors associé à la polarisation linéaire. En effet, le champ électrique selon l'axe de détection doit être identique afin de mettre en jeu les mêmes effets sur la molécule.

La figure 7.12 montre deux signaux à peu près identiques. Les pics autour de 1 eV correspondent à la dissociation de l'ion moléculaire  $H_2^+$  en  $H^+ + H$  par l'effet de relâchement de la liaison [19, 20]. La structure observée à 3 eV correspond à une explosion coulombienne augmentée par résonance de charges [26, 29, 27] dont la position est telle qu'observée dans le chapitre concernant les durées des impulsions. L'augmentation de l'éclairement au cours de l'impulsion de 40 fs peut être considérée, du point de vue de la molécule comme relativement lent.  $H_2$  est ionisée graduellement et les ionisations se font essentiellement de manière séquentielle à cet éclairement modéré, laissant le temps à l'ion moléculaire d'atteindre le domaine de distance internucléaire de l'ionisation augmentée par résonance de charge. Ceci explique que, quelque soit la polarisation, les signaux de protons soient négligeables aux énergies supérieures à 6 eV. L'ionisation double non séquentielle n'est donc pas détectée à 40 fs, quelle que soit la polarisation.

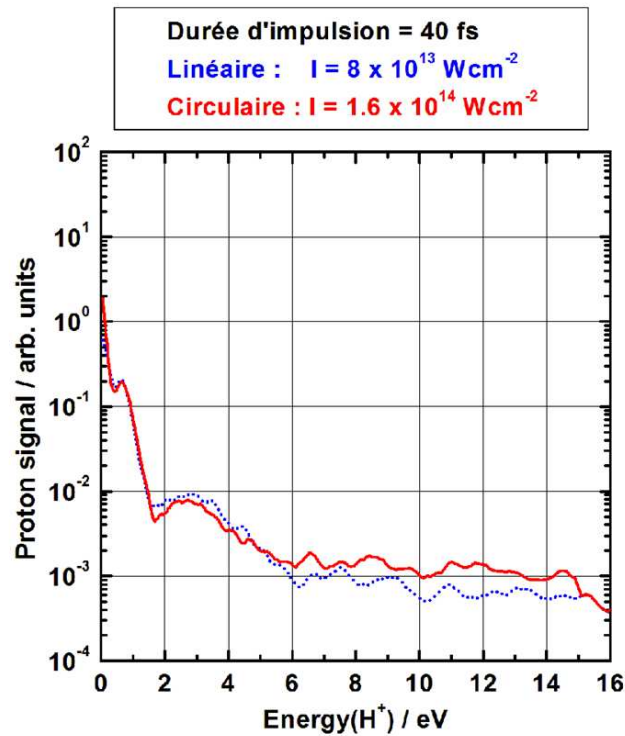


FIG. 7.12 – Spectre expérimental d'énergie cinétique pour une durée de 40 fs. La courbe en pointillés bleus est le spectre d'énergie cinétique des protons en polarisation linéaire, la rouge continue est celle en polarisation circulaire.

La figure 7.13 présente aussi, pour les deux polarisations, un pic de dissociation de  $H_2^+$ . Le pic d'explosion coulombienne s'est déplacé vers 4,5 eV à cause de la réduction de la durée d'impulsion de 40 à 10 fs conformément aux résultats du chapitre 4. Cependant, dans ce dernier chapitre, les éclaircissements utilisés étaient plus élevés ( $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$  et non  $8 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ ) et donnaient donc des pics centrés autour de 5,5 eV à 10 fs. Ce décalage en énergie dû à un éclaircissement moindre est également en accord avec les résultats du chapitre 5. Pour des énergies comprises entre 2 et 10 eV, le signal en polarisation linéaire est 10 fois supérieur au signal en polarisation circulaire. Cette fois, la durée de l'impulsion est suffisamment courte pour que les éjections des électrons puissent être corrélées. On obtient donc un signal non négligeable aux énergies cinétiques élevées.

La comparaison des résultats obtenus avec ces deux polarisations prouve alors que la recollision entre en jeu. En effet, en polarisation circulaire, le signal, au-dessus de 6 eV se situe au niveau du bruit expérimental. Cela

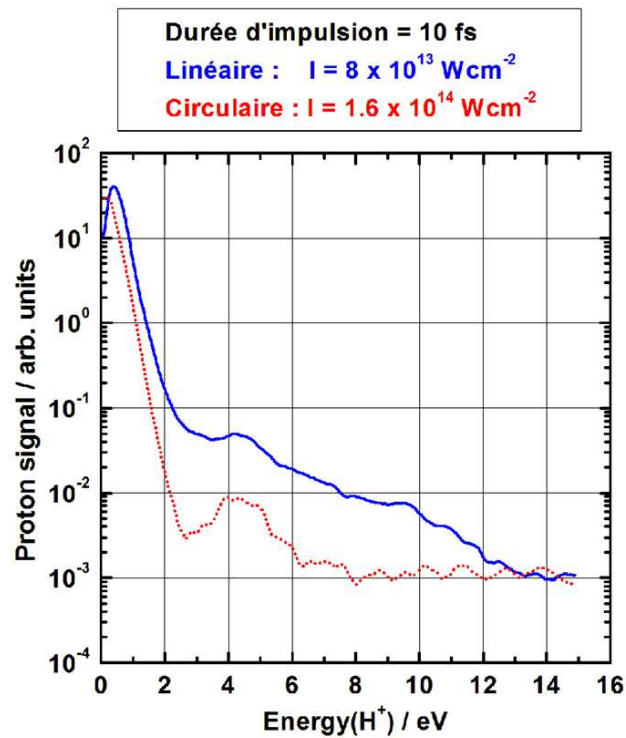


FIG. 7.13 – Spectre expérimental d'énergie cinétique pour une durées de 10 fs. La courbe en trait plein bleu est le spectre d'énergie cinétique des protons en polarisation linéaire, la rouge en pointillés est celle en polarisation circulaire.

indique que les électrons, suivant le champ électrique, évitent les noyaux et ne peuvent donc plus «recollisionner» avec ces derniers comme en polarisation linéaire.

D'un point de vue théorique, les limitations du modèle employé n'ont pas permis de mettre en évidence ces protons rapides avec des impulsions à 10 fs. Obtenir des protons d'énergie cinétique élevée signifie que l'ionisation double se déroule de façon non séquentielle. Par conséquent l'éjection des électrons est corrélée et rapide. Ces derniers partent simultanément dans la direction imposée par le champ laser. La modélisation unidimensionnelle des électrons les contraint à être confinés dans un espace restreint. La forte répulsion électronique amoindrit cette probabilité, et par conséquent diminue le signal de protons rapides, dans nos calculs.

## 7.4 Conclusion

Ce chapitre a tout d'abord permis de mettre en évidence, de façon théorique, différents mécanismes d'ionisation double par l'utilisation d'impulsions d'une durée totale de 1 cycle optique. L'étude du mécanisme d'ionisation double directe a montré que, pour la phase absolue  $\varphi = 0$ , la production de  $\text{H}_2^+$  et de protons s'effectue simultanément et à des distances internucléaires proches de la distance internucléaire d'équilibre de  $\text{H}_2$ .

L'étude du mécanisme de recollision a été réalisée par l'utilisation d'une impulsion identique, mais de phase  $\varphi = \pi/2$  et d'une impulsion tronquée, permettant la suppression de ce mécanisme. Ainsi, l'analyse des résultats a permis de montrer que l'ionisation double de  $\text{H}_2$  issue de la recollision s'effectue en 3 phases temporellement distinctes. La première phase est une ionisation double séquentielle. Elle est suivie par une phase d'ionisation double non séquentielle et se termine par une phase d'autoionisation due à la population d'états hautement excités de  $\text{H}_2^+$  induite par la recollision. La comparaison des probabilités d'ionisation engendrées par ces deux types d'impulsion laser a permis d'observer une augmentation de l'ionisation double de plus de 2 ordres de grandeur, due au mécanisme de recollision.

Enfin, grâce à une étude expérimentale de l'ionisation double non séquentielle, l'importance du mécanisme de recollision a été mis en évidence par la comparaison de spectres d'énergie obtenus avec des impulsions de 10 et 40 fs, en polarisation circulaire et linéaire.

# Chapitre 8

## Conclusion générale

### 8.1 Synthèse des résultats obtenus

Ce travail de thèse a eu pour but l'étude expérimentale et théorique de l'explosion coulombienne de la molécule de dihydrogène  $H_2$  avec un champ laser intense ultracourt. Les différents objectifs ont consisté à :

- étudier la sensibilité de cette molécule à différents paramètres laser comme l'éclairement crête, la durée de l'impulsion, la forme temporelle.
- développer un modèle théorique basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps dans lequel les dynamiques nucléaire et électronique sont traitées de façon quantique afin de pouvoir comparer directement les résultats théoriques et expérimentaux.
- analyser la dynamique de l'ionisation double au cours de l'interaction laser-molécule grâce aux simulations numériques.
- optimiser *in situ* la durée de l'impulsion laser grâce à la sensibilité de  $H_2$  à la qualité de l'impulsion.

Expérimentalement, les techniques d'amplification à dérive de fréquence et de propagation d'une impulsion laser dans une fibre creuse nous ont permis de générer des impulsions laser d'une durée de 10 fs, d'énergie 200  $\mu J$  et pouvant atteindre des éclaircissements de plusieurs pétawatts par centimètre carré. L'interaction laser-molécule a lieu dans une enceinte sous ultravide munie d'un spectromètre de masse à temps de vol qui permet d'accéder aux spectres d'énergie cinétique des protons. De plus, la méthode statistique de covariance permet d'identifier les différentes voies de fragmentation  $H^+ + H$  et  $H^+ + H^+$ .

Le modèle théorique développé repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps dans le cadre d'une approche *ab initio*. Dans ce modèle, la fonction d'onde électronucléaire de la molécule est trai-



tée de façon quantique pour chacune des trois dimensions spatiales qui y sont intégrées. Il s'agit, pour la dynamique nucléaire, de la distance internucléaire  $R$  et, pour la dynamique électronique, des coordonnées de chacun des électrons sur une seule dimension spatiale. Cette modélisation permet donc d'étudier les dynamiques électronique et nucléaire de  $H_2$  en champ laser intense. Les courbes de potentiel modèles des états fondamentaux de  $H_2$  et  $H_2^+$  reproduisent parfaitement les courbes Born-Oppenheimer tabulées dans la littérature grâce à l'introduction d'une dépendance en  $R$  des paramètres d'adoucissement du potentiel modèle.

Différents outils d'analyse permettent l'étude théorique de l'interaction entre le laser et la molécule. En particulier, le calcul des spectres d'énergie cinétique des protons a permis de montrer le bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Ensuite, le chapitre 5 a confirmé le fait que des éclaircissements laser plus élevés conduisent, pour une même durée d'impulsion, à la formation de protons plus énergétiques. Toutes choses égales par ailleurs, lorsque l'éclaircissement augmente, les processus d'ionisation simple et double se produisent plus rapidement, du fait d'un front de montée plus abrupt. L'explosion coulombienne se produit donc alors à plus courte distance internucléaire.

L'étude de l'influence de la durée de l'impulsion sur les spectres d'énergie a également montré que la dynamique de fragmentation de la molécule  $H_2$  est suffisamment rapide pour permettre son utilisation comme outil d'optimisation expérimentale d'impulsions laser sub-10 fs. De plus, cette étude a permis de mettre en évidence, grâce à la complémentarité des résultats expérimentaux et théoriques, la translation du pic d'explosion coulombienne vers les basses énergies lorsque la durée de l'impulsion augmente. Avec une durée d'impulsion croissante, la molécule dispose en effet de plus de temps pour s'étirer, ce qui lui permet d'atteindre des distances internucléaires plus grandes avant que les deux électrons ne soient éjectés. L'analyse des résultats théoriques a aussi montré l'influence croissante de la phase absolue à mesure que la durée de l'impulsion diminue.

Une étude théorique basée sur des impulsions de très courte durée (4 cycles optiques de durée totale, soit environ 4 fs de largeur à mi-hauteur en éclaircissement) a finalement permis de mettre en évidence l'existence de deux régimes d'explosion coulombienne distincts. Le premier, à fort éclaircissement, est appelé «direct» car les deux ionisations s'y réalisent durant le même demi-cycle optique. Le deuxième, à plus faible éclaircissement, est «retardé». En effet, la deuxième ionisation s'y produit au cours des demi-cycles suivant la première ionisation. Ce mécanisme met en jeu un processus de recollision clairement identifié.

En outre, il a été montré de façon expérimentale que  $H_2$  est très sensible à la présence d'une pré-impulsion parasite (piédestal), réalisée lorsque la dispersion de temps de groupe n'est pas compensée de manière exacte. Cette caractéristique a également été mise en évidence grâce aux simulations numériques, et les différentes voies de fragmentation observées dans le spectre d'énergie ont été expliquées en analysant la dynamique de fragmentation.

Enfin, les différents mécanismes d'ionisation double ont été étudiés théoriquement avec des impulsions de 1 cycle optique de durée totale. L'ionisation double directe, mécanisme conduisant à l'ionisation double de la molécule neutre au cours du même demi-cycle optique, a ainsi pu être mise en évidence. De plus, le rôle du mécanisme de recollision dans l'ionisation double non séquentielle a été démontré par la comparaison des dynamiques nucléaire et électronique engendrées par deux impulsions dont la dépendance temporelle est différente. Enfin, la recollision a également été mise en évidence expérimentalement.

## 8.2 Perspectives

Les résultats de ce travail de thèse ont permis d'apprécier quantitativement la sensibilité de  $H_2$  aux différents paramètres d'une impulsion laser ultracourte que sont la durée, la phase absolue et l'éclairement. En particulier, la réponse moléculaire est extrêmement sensible à la phase absolue pour des durées de l'ordre de 5 fs et peut constituer une alternative aux techniques optiques de caractérisation de telles impulsions. Afin de démontrer ce dernier point, il sera nécessaire de générer des impulsions plus courtes que 10 fs et contrôlées en phase.

Du point de vue instrumentation laser, il sera nécessaire d'augmenter la largeur spectrale en amont du dispositif de compression temporelle. Il est significatif que les meilleures performances obtenues en terme de durée ont été réalisées avec des largeurs spectrales deux fois plus grandes que la nôtre [5].

Un autre moyen sera d'utiliser la technique de filamentation avec laquelle une durée de 5,1 fs a été atteinte récemment [82]. Cette technique consiste à propager une impulsion laser dans une enceinte remplie de gaz inerte, en l'absence de fibre creuse. Dans ce cas, le guidage résulte d'un équilibre dynamique entre la focalisation du faisceau par effet Kerr et la défocalisation par ionisation du gaz inerte. Ce phénomène est appelé filamentation et donne lieu à l'automodulation de phase sur des longueurs de l'ordre de la dizaine de centimètres.

Contrôler la phase absolue constitue le deuxième prolongement naturel de ce travail. Récemment, Baltuska et coll. en ont fait la démonstration expé-

rimentale pour une chaîne laser composée d'un oscillateur et d'un amplificateur [69]. Dans ces conditions, il deviendra possible de mettre en évidence les différents régimes d'ionisation double de  $\text{H}_2$  prédits dans ce travail en fonction de la phase absolue pour des durées totales de quelques cycles optiques. Par ailleurs, la sensibilité du spectre de protons en fonction de cette phase pourrait en constituer une mesure absolue et un moyen de contrôle.

Le modèle théorique actuel, même s'il tient compte de la dissociation de  $\text{H}_2^+$ , ne permet pas d'analyser la voie de fragmentation conduisant à la formation d'un proton et d'un atome neutre d'hydrogène. À cette fin, il faudrait projeter la fonction d'onde calculée à la fin de l'impulsion laser sur l'état électronique fondamental et sur les états électroniques excités de l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$ . Ceci permettrait d'obtenir le spectre d'énergie associé à la voie  $\text{H}^+ + \text{H}$ , et donc d'analyser la partie «basse énergie» des spectres expérimentaux, où  $E_c(\text{H}^+) \leq 2$  eV. Cependant, contrairement au cas de l'explosion coulombienne, les états excités de  $\text{H}_2^+$  sont nombreux et ceci introduirait donc une complexité supplémentaire qui alourdirait significativement les simulations numériques. L'amélioration du modèle théorique est donc fortement liée à la capacité de calcul des machines disponibles.

Dans les spectres d'énergie générés par des impulsions laser de 10 fs de durée, les résultats théoriques et expérimentaux diffèrent sur le signal de protons d'énergie supérieure à 8 eV. Pour pallier cette divergence, une autre évolution importante du modèle théorique sera d'aller au-delà de la modélisation unidimensionnelle de la dynamique électronique, en implémentant, par exemple, le modèle développé par A. Becker et coll. [41] pour l'atome d'hélium. Dans ce modèle, sont pris en compte les coordonnées du centre de masse des deux électrons et leurs coordonnées relatives. Du fait de la symétrie de révolution de la molécule et en restreignant la dynamique du centre de masse électronique à une seule dimension spatiale parallèle à la direction de polarisation, le problème électronique se réduit à un problème tridimensionnel. Cette approche, tout comme dans le cas de l'hélium, permettrait d'analyser avec une plus grande précision la dynamique du mécanisme de recollision, qui donne naissance à des protons très énergétiques comme nous l'avons observé avec des impulsions de 10 fs.

# Bibliographie

- [1] E. Muybridge. *Animals in Motion*. Dover Pubns, 1957.
- [2] A. Zewail. Femtochemistry : Atomic-scale dynamics of the chemical bond (adapted from the Nobel lecture). *J. Phys. Chem. A*, **104**(24) :5660, 2000.
- [3] P. Agostini and L. Di Mauro. The physics of attosecond light pulses. *Rep. Prog. Phys.*, **67**(6) :813, 2004.
- [4] M. Nisoli, S. De Silvestri, and O. Svelto. Generation of high energy 10 fs pulses by a new pulse compression technique. *Appl. Phys. Lett.*, **68**(20) :2793, 1996.
- [5] S. Sartania, Z. Cheng, M. Lenzner, G. Tempea, Ch. Spielmann, F. Krausz, and K. Ferencz. Generation of 0.1-tw 5-fs optical pulses at a 1-khz repetition rate. *Opt. Lett.*, **22**(20) :1562, 1997.
- [6] B. Schenkel, J. Biegert, U. Keller, C. Vozzi, M. Nisoli, G. Sansone, S. Stagira, S. De Silvestri, and O. Svelto. Generation of 3.8-fs pulses from adaptive compression of a cascaded hollow fiber supercontinuum. *Opt. Lett.*, **28**(20) :1987, 2003.
- [7] T. Brabec and F. Krausz. Intense few-cycle laser fields : Frontiers of nonlinear optics. *Rev. Mod. Phys.*, **72**(2) :545, 2000.
- [8] H. Niikura, F. Légaré, R. Hasbani, A. D. Bandrauk, Misha Yu. Ivanov, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Sub-laser-cycle electron pulses for probing molecular dynamics. *Nature*, **417** :917, 2002.
- [9] A. I. Pegarkov, E. Charron, and A. Suzor-Weiner. Nonlinear single and double ionization of molecules by strong laser pulses. *J. Phys. B*, **32**(14) :L363, 1999.
- [10] C. Cornaggia and P. Hering. Nonsequential double ionization of small molecules induced by a femtosecond laser field. *Phys. Rev. A*, **62**(2) :023403, 2000.
- [11] H. Stapelfeldt, E. Constant, H. Sakai, and P. B. Corkum. Time-resolved coulomb explosion imaging : A method to measure structure and dy-

- namics of molecular nuclear wave packets. *Phys. Rev. A*, **58**(1) :426, 1998.
- [12] A. l'Huillier, L. A. Lompre, G. Mainfray, and C. Manus. Multiply charged ions induced by multiphoton absorption in rare gases at  $0.53 \mu\text{m}$ . *Phys. Rev. A*, **27**(5) :2503, 1983.
- [13] K. J. Schafer, B. Yang, L. F. DiMauro, and K. C. Kulander. Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff. *Phys. Rev. Lett.*, **70**(11) :1599, 1993.
- [14] A. D. Bandrauk and J. Ruel. Charge-resonance-enhanced ionization of molecular ions in intense laser pulses : Geometric and orientation effects. *Phys. Rev. A*, **59**(3) :2153, 1999.
- [15] B. Walker, B. Sheehy, L. F. DiMauro, P. Agostini, K. J. Schafer, and K. C. Kulander. Precision measurement of strong field double ionization of helium. *Phys. Rev. Lett.*, **73**(9) :1227, 1994.
- [16] R. Grobe and J. H. Eberly. One-dimensional model of a negative ion and its interaction with laser fields. *Phys. Rev. A*, **48**(6) :4664, 1993.
- [17] D. Bauer. Two-dimensional, two-electron model atom in a laser pulse : Exact treatment, single-active-electron analysis, time-dependent density-functional theory, classical calculations, and nonsequential ionization. *Phys. Rev. A*, **56**(4) :3028, 1997.
- [18] C. Cornaggia and P. Hering. Laser-induced non-sequential double ionization of small molecules. *J. Phys. B*, **31**(11) :L503, 1998.
- [19] P. H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H. G. Muller, and D. W. Schumacher. Softening of the  $\text{H}_2^+$  molecular bond in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, **64**(16) :1883, 1990.
- [20] A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, H. G. Muller, and D. W. Schumacher. Ionization and dissociation of  $\text{H}_2$  in intense laser fields at  $1.064 \mu\text{m}$  and  $532 \text{ nm}$  and  $355 \text{ nm}$ . *Phys. Rev. A*, **42**(9) :5500, 1990.
- [21] B. Yang, M. Saeed, L. F. DiMauro, A. Zavriyev, and P. H. Bucksbaum. High-resolution multiphoton ionization and dissociation of  $\text{H}_2$  and  $\text{D}_2$  molecules in intense laser fields. *Phys. Rev. A*, **44**(3) :R1458, 1991.
- [22] A. Giusti-Suzor, X. He, O. Atabek, and F. H. Mies. Above-threshold dissociation of  $\text{H}_2^+$  in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, **64**(5) :515, 1990.
- [23] A. Giusti-Suzor and F. H. Mies. Vibrational trapping and suppression of dissociation in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, **68**(26) :3869, 1992.
- [24] A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, J. Squier, and F. Salane. Light-induced vibrational structure in  $\text{H}_2^+$  and  $\text{D}_2^+$  in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, **70**(8) :1077, 1993.

- [25] M. Schmidt, D. Normand, and C. Cornaggia. Laser-induced trapping of chlorine molecules with pico- and femtosecond pulses. *Phys. Rev. A*, **50**(6) :5037, 1994.
- [26] T. Zuo, S. Chelkowski, and A. D. Bandrauk. Harmonic generation by the  $\text{H}_2^+$  molecular ion in intense laser fields. *Phys. Rev. A*, **48**(5) :3837, 1993.
- [27] T. Seideman, M. Yu. Ivanov, and P. B. Corkum. Role of electron localization in intense-field molecular ionization. *Phys. Rev. Lett.*, **75**(15) :2819, 1995.
- [28] P. B. Corkum. Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.*, **71**(13) :1994–1997, 1993.
- [29] T. Zuo and A. D. Bandrauk. Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers. *Phys. Rev. A*, **52**(4) :R2511, 1995.
- [30] F. A. Ilkov, T. D. G. Walsh, S. Turgeon, and S. L. Chin. Dissociative tunnel ionization of  $\text{H}_2$  in an intense mid-ir laser field. *Phys. Rev. A*, **51**(4) :R2695, 1995.
- [31] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. McGraw-Hill, New York, 1989.
- [32] A. C. Hurley. *Introduction to the Electron Theory of Small Molecules*. Academic Press, London, 1976.
- [33] M. S. Pindzola, D. C. Griffin, and C. Bottcher. Validity of time-dependent hartree-fock theory for the multiphoton ionization of atoms. *Phys. Rev. Lett.*, **66**(18) :2305, 1991.
- [34] N. E. Dahlen and R. van Leeuwen. Double ionization of a two-electron system in the time-dependent extended hartree-fock approximation. *Phys. Rev. A*, **64**(2) :023405, 2001.
- [35] C. Meier, V. Engel, and Uwe Manthe. An effective method for the quantum mechanical description of photoionization with ultrashort intense laser pulses. *J. Chem. Phys.*, **109**(1) :36, 1998.
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, **136**(3B) :B864, 1964.
- [37] V. Véniard, R. Taïeb, and A. Maquet. Atomic clusters submitted to an intense short laser pulse : A density-functional approach. *Phys. Rev. A*, **65**(1) :013202, 2002.
- [38] V. Véniard, R. Taïeb, and A. Maquet. Photoionization of atoms using time-dependent density functional theory. *Laser Physics*, **13**(4) :465, 2003.

- [39] V. Boisbourdain. *Molécules à deux électrons actifs en champ laser intense*. Thèse, Université Paris VI, 2005.
- [40] J. B. Watson, A. Sanpera, D. G. Lappas, P. L. Knight, and K. Burnett. Nonsequential double ionization of helium. *Phys. Rev. Lett.*, **78**(10) :1884, 1997.
- [41] C. Ruiz, L. Plaja, L. Roso, and A. Becker. Ab initio calculation of the double ionization of helium in a few-cycle laser pulse beyond the one-dimensional approximation. *Phys. Rev. Lett.*, **96**(5) :053001, 2006.
- [42] J. Javanainen, J. H. Eberly, and Qichang Su. Numerical simulations of multiphoton ionization and above-threshold electron spectra. *Phys. Rev. A*, **38**(7) :3430, 1988.
- [43] A. D. Bandrauk and H. Lu. Laser-induced electron recollision in H<sub>2</sub> and electron correlation. *Phys. Rev. A*, **72**(2) :023408, 2005.
- [44] W. Kolos and L. Wolniewicz. Potential-energy curves for the X<sup>1</sup>σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, b<sup>3</sup>σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, and C<sup>1</sup>π<sub>u</sub> states of the hydrogen molecule. *J. Chem. Phys.*, **43**(7) :2429, 1965.
- [45] J. M. Peek. Eigenparameters for the 1sσ<sub>g</sub> and 2pσ<sub>u</sub> orbitals of H<sub>2</sub><sup>+</sup>. *J. Chem. Phys.*, **43**(9) :3004, 1965.
- [46] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Lalo. *Mécanique Quantique*. édition Hermann, 1977.
- [47] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg. *Photons et Atomes : Introduction à l'Electrodynamique Quantique*. InterEditions / Editions du CNRS, 1987.
- [48] H. G. Muller. *Coherence Phenomena in atoms and molecules in intense laser fields*. édité par A. D. Bandrauk et S. C. Wallace, NATO ASI Series, vol. B287,89., 1992.
- [49] M. D. Feit, J. A. Fleck Jr., and A. Steiger. Solution of the schrödinger equation by a spectral method. *J. Comput. Phys.*, **47**(3) :412, 1982.
- [50] A. Giusti-Suzor, F. H. Mies, L. F. DiMauro, E. Charron, and B. Yang. Dynamics of H<sub>2</sub><sup>+</sup> in intense laser fields. *J. Phys. B*, **28**(3) :309, 1995.
- [51] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Opt. Comm.*, **56**(3) :219, 1985.
- [52] G. P. Agrawal. *Nonlinear Fiber Optics*. Academic Press, 1ère édition, 1989.
- [53] M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, O. Svelto, S. Sartania, Z. Cheng, G. Tempea, C. Spielmann, and F. Krausz. Toward a terawatt-scale sub-10-fs laser technology. *IEEE J. of Sel. Top. in Quant. Elec.*, **4**(2) :414, 1998.

- [54] A. E. Siegman. "Defining and Measuring Laser Beam Quality", *Solid-State Laser : New Developments and Applications*. M. Inguscio et R. Wallestein, NATO ASI Series B : Physics, Plenum Press, New York, 199.
- [55] O. Svelto. *Principles of Lasers*. Plenum Press, New York, 4ème edition, 1998.
- [56] W. C. Wiley and I. H. McLaren. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Rev. Sci. Instrum.*, **26**(12) :1150, 1955.
- [57] L. J. Frasinski, K. Codling, and P. A. Hatherly. Multiphonon multiple ionisation of n2 probed by covariance mapping. *Phys. Rev. A*, **142**(8-9) :499, 1989.
- [58] C. Cornaggia, J. Lavancier, D. Normand, J. Morellec, P. Agostini, J. P. Chambaret, and A. Antonetti. Multielectron dissociative ionization of diatomic molecules in an intense femtosecond laser field. *Phys. Rev. A*, **44**(7) :4499, 1991.
- [59] A. S. Alnaser, B. Ulrich, X. M. Tong, I. V. Litvinyuk, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, T. Osipov, R. Ali, S. Ghimire, Z. Chang, C. D. Lin, and C. L. Cocke. Simultaneous real-time tracking of wave packets evolving on two different potential curves in  $H_2^+$  and  $D_2^+$ . *Phys. Rev. A*, **72**(3) :030702(R), 2005.
- [60] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Time-resolved imaging and manipulation of  $H_2$  fragmentation in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, **95**(9) :093001, 2005.
- [61] M. Y. Shverdin, D. R. Walker, D. D. Yavuz, G. Y. Yin, and S. E. Harris. Generation of a single-cycle optical pulse. *Phys. Rev. Lett.*, **94**(3) :033904, 2005.
- [62] S. Chelkowski, A. D. Bandrauk, and A. Apolonski. Phase-dependent asymmetries in strong-field photoionization by few-cycle laser pulses. *Phys. Rev. A*, **70**(1) :013815, 2004.
- [63] T. Cheng and A. Brown. Carrier-envelope phase effects for a dipolar molecule interacting with two-color pump-probe laser pulses. *Phys. Rev. A*, **70**(6) :063411, 2004.
- [64] G. G. Paulus, F. Grasbon, H. Walther, P. Villorosi, M. Nisoli, S. Stagira, E. Priori, and S. De Silvestri. Absolute-phase phenomena in photoionization with few-cycle laser pulses. *Nature*, **414** :182, 2001.
- [65] X. Liu, H. Rottke, E. Eremina, W. Sandner, E. Goulielmakis, K. O. Keeffe, M. Lezius, F. Krausz, F. Lindner, M. G. Schätzel, G. G. Paulus,



- and H. Walther. Nonsequential double ionization at the single-optical-cycle limit. *Phys. Rev. Lett.*, **93**(26) :263001, 2004.
- [66] K. Varjú, Y. Mairesse, P. Agostini, P. Breger, B. Carré, L. J. Frasinski, E. Gustafsson, P. Johnsson, J. Mauritsson, H. Merdji, P. Monchicourt, A. L’Huillier, and P. Salières. Reconstruction of attosecond pulse trains using an adiabatic phase expansion. *Phys. Rev. Lett.*, **95**(24) :243901, 2005.
- [67] M. Nisoli, G. Sansone, S. Stagira, S. De Silvestri, C. Vozzi, M. Pascolini, L. Poletto, P. Villoresi, and G. Tondello. Effects of carrier-envelope phase differences of few-optical-cycle light pulses in single-shot high-order-harmonic spectra. *Phys. Rev. Lett.*, **91**(21) :213905, 2003.
- [68] G. G. Paulus, F. Lindner, H. Walther, A. Baltuska, E. Goulielmakis, M. Lezius, and F. Krausz. Measurement of the phase of few-cycle laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, **91**(25) :253004, 2003.
- [69] A. Baltuska, Th. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, Ch. Gohle, R. Holzwarth, V.S. Yakovlev, A. Scrinzi, T.W. Hänsch, and F. Krausz. Attosecond control of electronic processes by intense light fields. *Nature*, **421** :611, 2003.
- [70] T. Fuji, J. Rauschenberger, A. Apolonski, V. S. Yakovlev, G. Tempea, T. Udem, C. Gohle, T. W. Hänsch, W. Lehnert, M. Scherer, and F. Krausz. Monolithic carrier-envelope phase-stabilization scheme. *Optics Lett.*, **30**(3) :332, 2005.
- [71] F. Lëgaré, I. V. Litvinyuk, P. W. Dooley, F. Quéré, A. D. Bandrauk, D. M. Villeneuve, , and P. B. Corkum. Time-resolved double ionization with few cycle laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, **91**(9) :093002, 2003.
- [72] H. Sabzyan and M. Vafae. Intensity dependence of the  $H_2^+$  ionization rates in ti :sapphire laser fields above the coulomb-explosion threshold. *Phys. Rev. A*, **71**(6) :063404, 2005.
- [73] S. Dionissopoulou, T. Mercouris, and C. A. Nicolaides. Variation of harmonic generation from he interacting with short laser pulses of 5 ev as a function of pulse rise time and intensity. *Phys. Rev. A*, **61**(6) :063402, 2000.
- [74] E. Baldit, S. Saugout, and C. Cornaggia. Coulomb explosion of  $N_2$  using intense 10- and 40-fs laser pulse. *Phys. Rev. A*, **71**(2) :021403, 2002.
- [75] L. Quaglia, O. Chiappa, G. Granucci, V. Brenner, Ph. Millié, and C. Cornaggia. Non-coulombic states of  $N_2^{4+}$  and  $O_2^{4+}$  ions probed by laser-induced multi-ionization of  $N_2$  and  $O_2$ . *J. Phys. B*, **35**(7) :L145, 2002.

- [76] A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, V. L. B. de Jesus, T. Ergler, C. Dimopoulou, C. D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Fragmentation dynamics of molecular hydrogen in strong ultrashort laser pulses. *J. Phys. B*, **38**(5) :487, 2005.
- [77] C. Trump, H. Rottke, M. Wittmann, G. Korn, W. Sandner, M. Lein, and V. Engel. Pulse-width and isotope effects in femtosecond-pulse strong-field dissociation of  $\text{H}_2^+$  and  $\text{D}_2^+$ . *Phys. Rev. A*, **62**(6) :063402, 1997.
- [78] B. Yang, K. J. Schafer, B. Walker, K. C. Kulander, P. Agostini, and L. F. DiMauro. Intensity-dependent scattering rings in high order above-threshold ionization. *Phys. Rev. Lett.*, **71**(33) :3770–3773, 1993.
- [79] A. S. Alnaser, T. Osipov, E. P. Benis, A. Wech, B. Shan, C. L. Cocke, X. M. Tong, and C. D. Lin. Rescattering double ionization of  $\text{D}_2$  and  $\text{H}_2$  by intense laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, **91**(16) :163002, 2003.
- [80] K. Harumiya, H. Kono, Y. Fujimura, I. Kawata, and A. D. Bandrauk. Intense laser-field ionization of  $\text{H}_2$  enhanced by two-electron dynamics. *Phys. Rev. A*, **66**(4) :043403, 2002.
- [81] G. Laurent, J. Fernández, S. Legendre, M. Tarisien, L. Adoui, A. Casimi, X. Fléchar, F. Frémont, B. Gervais, E. Giglio, J. P. Grandin, and F. Martín. Kinematically complete study of dissociative ionization of  $\text{D}_2$  by ion impact. *Phys. Rev. Lett.*, **96**(17) :173201, 2006.
- [82] A. Guandalini, P. Eckle, M. Anscombe, P. Schlupand J. Biegert, and U. Keller. 5.1 fs pulses generated by filamentation and carrier envelope phase stability analysis. *J. Phys. B*, **39**(13) :S257, 2006.





## Résumé

Ce travail de thèse a pour but l'étude expérimentale et théorique de l'interaction de la molécule  $H_2$  avec des impulsions laser de durée inférieure à 10 fs. L'éjection des deux électrons de la molécule par le champ laser conduit à la fragmentation du système en deux protons. Ce processus est appelé explosion coulombienne. La mesure des spectres d'énergie cinétique des protons permet d'analyser les dynamiques électronique et nucléaire en fonction des différents paramètres laser. Ces dynamiques sont également analysées dans le cadre d'un modèle théorique non perturbatif, à deux électrons actifs, basé sur l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Dans ce modèle, la distance internucléaire est traitée de façon quantique.

La complémentarité des résultats expérimentaux et théoriques permet de mettre en évidence la translation des spectres d'énergie cinétique vers les énergies plus élevées lorsque la durée de l'impulsion diminue. Cette étude est réalisée pour des impulsions dans la gamme de 40 à 10 fs expérimentalement et jusqu'à 1 fs théoriquement. Cette étude montre également que, pour des durées d'impulsion laser inférieures à 4 fs, la phase absolue devient un paramètre essentiel à prendre en compte. En outre, la dynamique moléculaire de  $H_2$  en champ laser intense ultra-court est également sensible à la valeur de l'éclairement crête de l'impulsion. Les résultats théoriques et expérimentaux montrent que les spectres d'énergie sont centrés autour d'une énergie plus élevée quand l'éclairement augmente. Par ailleurs, deux régimes d'ionisation double sont également mis en évidence théoriquement pour des impulsions de 4 fs. La sensibilité de  $H_2$  à la qualité temporelle de l'impulsion laser permet une détection, par l'intermédiaire des spectres expérimentaux d'énergie cinétique, des pré- ou post-impulsions susceptibles d'apparaître autour de l'impulsion laser principale. Enfin, les différents types d'ionisation double sont étudiés et les résultats mettent en évidence la dynamique électronique attoseconde de la recollision et l'influence de cette dernière sur la dynamique nucléaire femto-seconde.

---

## Abstract

This work presents an experimental and theoretical study of the interaction of  $H_2$  with an intense sub-10fs-laser pulse. The ejection of the two electrons of the molecule by the laser pulse leads to the fragmentation of the physical system in two protons. This process is called Coulomb Explosion. The electronic and nuclear dynamics can be analyzed by measuring the kinetic energy spectra as a function of different laser parameters. This dynamics is also analyzed through a non-perturbative, double active electron theoretical model, based on the resolution of the time dependent Schrödinger equation. In this model, the internuclear distance is treated as a quantum variable.

The experimental and theoretical results enlight the translation of the kinetic energy spectra towards a higher energy when the pulse duration decreases. Experimentally, laser pulses from 40 to 10 fs were used and down to 1 fs using theoretical simulations. This study shows that, for laser pulses shorter than 4 fs, the carrier envelope phase becomes a crucial parameter. Furthermore, the molecular dynamics of  $H_2$  in intense laser field is sensitive to the peak intensity of the pulse. The experimental and theoretical results show that, as the intensity increases, the kinetic energy spectra are centered around a higher energy. In addition, the presence of two double ionization regimes is theoretically demonstrated for a pulse duration of 4 fs. The  $H_2$  molecule is also sensitive to the temporal shape of the laser pulse. This sensitivity allows for the detection of pre- or post-pulses by measuring the experimental kinetic energy spectra. Finally, the different double ionization processes are studied. The results show that the electron rescattering influences the femtosecond nuclear dynamics.