



HAL
open science

Dynamiques ultrarapides de molécules chirales en phase gazeuse

Antoine Comby

► **To cite this version:**

Antoine Comby. Dynamiques ultrarapides de molécules chirales en phase gazeuse. Physique [physics]. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0230 . tel-02464955

HAL Id: tel-02464955

<https://theses.hal.science/tel-02464955>

Submitted on 3 Feb 2020

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.

Dynamiques ultrarapides de molécules chirales en phase gazeuse

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le

pour l'obtention du

Doctorat de l'université de Bordeaux

Spécialité lasers, matière et nanosciences

par

Antoine Comby

Directeur : Yann MAIRESSE

Co-directeur : Bernard PONS

Soutenue le 14/11/2019

Composition du jury :

Fabien QUÉRÉ	Directeur de recherche	Rapporteur
Jérémie LÉONARD	Directeur de recherche	Rapporteur
Sophie KAZAMIAS	Professeure des universités	Examinatrice, présidente du jury
Tatiana MARCHENKO	Chargée de recherche	Examinatrice
Yoann ZAOUTER	Ingénieur	Invité
Yann MAIRESSE	Directeur de recherche	Directeur de thèse
Bernard PONS	Professeur des universités	Co-Directeur

Remerciements

Cette thèse ne s'est pas écrite seule et n'a été possible que grâce à l'aide et au soutien de nombreuses personnes que je souhaite remercier ici.

Tout d'abord, je remercie l'ensemble du jury : Sophie Kazamias, Tatiana Marchenko, Yoann Zaouter, Fabien Quéré et Jérémie Léonard d'avoir accepté d'être mon jury de thèse et d'avoir pris un temps non négligeable pour lire, analyser et corriger ce - peut être un peu trop long - manuscrit.

Je remercie ensuite, bien sûr, Yann d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse ; bon, ça avait commencé il y a longtemps déjà, lorsque tu m'as pris en tant que stagiaire de licence. Tu ne savais pas dans quoi tu t'embarquais. Tu ne savais pas que j'allais faire de la casse, trébucher sur des miroirs que je venais de faire tomber, fondre des filtres, éclater une fibre ... Mais finalement, grâce à ton soutien, j'ai pu progresser, m'améliorer, être plus précis et plus prudent, ce qui nous a nous a permis d'avoir nos premières petites victoires dans le labo. Je te remercie aussi de m'avoir accueilli à maintes reprises chez toi avec Beata, Ephrem et Ismaël. Nous nous sommes toujours bien amusés. Que ça continue ...

Merci à toi aussi Bernard ; désolé de t'avoir fait perdre la boule dans la relecture du manuscrit sur mes innombrables fautes ou mes tournures de phrase trop maladroites. Mais ton soutien, ta pédagogie, ta disponibilité pour mes nombreuses questions, mais surtout ton grain de folie et ton sens de la fête ont toujours été grandement appréciés !

Merci à toi aussi Valérie qui a été sans aucun doute ma dernière encadrante de thèse. Je sais que tu n'as pas fait la procédure officielle car tu n'avais pas envie de t'empêtrer dans une énième tâche administrative qui t'empêche de faire ton jardin le week-end.

Je remercie bien-sûr tout le CELIA pour l'accueil et l'ambiance bon enfant qui y règne. Je remercie Sonia, Céline et Sophie pour m'avoir aidé à régler toute la somme de papiers administratifs. Je remercie aussi la méca à qui je donnais trop souvent du travail au dernier moment, et notamment Laurent pour m'avoir bien souvent aidé à réparer mes galères de vélo, sans lequel il m'aurait été impossible de me rendre sur mon lieu de travail. Or, pas de travail, pas de thèse...

Merci aux thésards du labo avec qui on s'est bien amusé dedans mais aussi dehors ; la team escalade brisage de phalange, couplée aux bières de qualité : Alex, Etienne et Quentin. Et c'était rigolo Alex de rédiger en même temps notre thèse, partager nos souffrances et nos petites astuces Linux-Python-Inkscape. Dommage, à une semaine près, on faisait la soirée de thèse ensemble. T'en fais pas Etienne, tu auras toi aussi prochainement le droit à ta petite souffrance qui "ne dure que 6 mois max" : après ça, tu pourras enfin de te faire ce petit drift sur le rond point du labo que tu rêves tant.

Remerciements spéciaux pour mes deux québécois préférés Sam et Wanie avec qui on s'est suivi pendant plusieurs années. Tout à commencé par un stage à Montréal avec une visite mythique de Sherbrooke et de son folklore du jeudi soir. L'année d'après, un stage au CELIA pour renforcer les liens. Les mois que j'ai passé avec toi Wanie à Milan furent vraiment le fun avec les italiens du lab mais aussi Coco, Annabelle, Alicia, Sven, Laura ... C'était rigolo de se nourrir le soir à base de pâtes froides et de chips molles. Mes 1 an et demi passés en thèse avec toi Sam m'ont permis de passer un début de thèse au top. Sans toi, ma thèse aurait été amputée de quelques papiers, mais surtout de bons Spritz et de tartines grillés au four avec vue sur la flèche de Saint-Michel, bref une thèse qui aurait perdu beaucoup de sa saveur !

Petite dédicace à l'équipe de choc onpartmangerà11h30derniercarat, Dominique, Fabrice, Sandra, Sylvain, Jérôme, Baptiste, Romain, Debo, Paloma, j'ai toujours beaucoup aimé nos discussions de tout et de rien, nos petits débats qui ont rendu ces repas toujours très agréables.

Je remercie aussi Thierry Ruchon, Aura, Yoann et Florent de m'avoir accueilli au début de ma thèse au laboratoire Charles Fabry et pour les collaborations qui s'en sont suivies ; ce stage intensif m'a bien été utile pour effectuer mes premières harmoniques avec notre Tangerine flambant neuf.

Je pense aussi à vous les potes de Cachan, c'est tellement simple et marrant quand on se revoit, Arthur, Miche, Gab, Marnouffe, Jeannot, Rouxi, Louis, Alex ; j'aurais avec vous des souvenirs impérissables de fun et de raffinement. Certains sont même gravés à jamais dans la pellicule, comme ce fameux Cali14.

Je vous oublie pas non plus l'équipe birmano-montréalaise, Raph, Val, Cédric, Alex, Julie, Léo, les Delorme et les autres, pour m'avoir montré que la vie est avant tout un jeu !

Bien sûr les copains de Montaigne, Tmim, Franck, François, Thomas, Baz, Polo, Claire ... ! Votre bonne humeur, votre affection, votre sens de l'hospitalité, c'est ça qui fait qu'on est si bien dans le sud-ouest ! Rentrez plus souvent !

Je remercie ensuite mes deux amis de toujours, Pierre-Axel et Erwan. C'est toujours aussi naturel et cool avec vous. C'est amusant, on grandit, chacun avance dans sa vie, mais les relations restent toujours égales et c'est toujours avec la même simplicité qu'on se rencontre. Vous êtes ma famille finalement !

Ce qui est bien avec les remerciements, c'est quand c'est trop long, les personnes non-concernées ne continuent pas la lecture et on peut devenir encore un peu plus personnel. Je voudrais ainsi remercier ma famille qui m'a toujours porté et servi d'exemple et de moteur dans ma vie. Mes parents - couple amoureux modèle - avec un père animé par la curiosité et l'envie de bien faire - une mère d'attention et d'amour infinis, Fred - toujours plongé en pleine action ou pleine réflexion - , Jacques - pianiste capitaliste marxiste -, Marie - petite en taille mais tellement plus grande que moi sur tout le reste - , Pierre - MC hors pair dans tout ce que tentes - et Sophie - qui monteras, je sais, son DU de philo-pâtisserie. Oui oui c'est avec une certaine fierté que je parlais de vous souvent. Ce mélange de vie et d'aspirations m'ont aussi façonné vers ce que je suis devenu. Je crois que c'est surtout avec vous que je me retrouve peut être le plus, où nous sommes tiraillés entre un besoin d'être ensemble - le plus important, ce sont les relations, comme le disait notre grand-père - et un besoin d'indépendance pour se différencier. Cette opposition se retrouve aussi finalement aussi dans ce qu'on aime ; jouir des plaisirs matériels mais avoir une

forte attirance pour l'intellectuel, "ce qui nous dépasse". Je remercie en ce sens aussi le reste de notre grande famille, mes grands parents, mes oncles et tantes, mes cousins mais aussi les amis de famille de longue date. Vu le nombre de parcours indépendants pris par chacun de vous, j'avais toujours une bonne anecdote à raconter.

Finalement, je remercie pleinement Alice qui m'a porté tout ce temps ! Merci pour ta générosité, ta tendresse, ta joie de vivre, ton sens de la fête, ta bonne humeur communicative. Merci de m'avoir inclus totalement dans ta vie, avec tes amis et ta famille que j'adore. Quatre ans déjà. Je ne réalise pas.

Merci à vous !

Table des matières

Remerciements	1
Introduction générale	9
I Chiralité	15
1 Chiralité et Dichroïsme Circulaire de Photoélectron (PECD)	17
I Chiralité	17
I. 1 Droite, gauche et chiralité	17
I. 2 Détection de la chiralité par la lumière	18
II Dichroïsme Circulaire de Photoélectron (PECD)	19
II. 1 Origines du PECD	19
II. 2 Premières mesures expérimentales du PECD	25
II. 3 Explication classique du PECD	26
II. 4 Sensibilité du PECD	27
II. 5 PECD multiphotonique	30
II. 6 Détection du PECD multiphotonique par un imageur de vecteur vitesse VMI	33
II. 7 Premières observations expérimentales du PECD multiphotonique	40
II. 8 Régime d'ionisation et universalité du PECD	42
II. 9 Conclusion et perspectives du PECD multiphotonique et de champ fort	45
2 Influence des résonances dans le PECD	47
I Rôle des transitions liées-liées dans le PECD multiphotonique dans le limonène	47
I. 1 Dispositif expérimental	47
I. 2 PECD de référence : $[2+1]$ à 400 nm en polarisation circulaire	51
I. 3 Modification de l'étape d'ionisation : $[2+2']$ à 400 nm et 800 nm polarisés circulairement	53
I. 4 Modification de l'étape de photoexcitation : $[1+1']$ à 200 nm et à 400 nm	54
I. 5 Étude théorique effectuée par Goetz <i>et al.</i>	57
I. 6 Conclusion et perspectives	58
II Dichroïsme Elliptique de Photoélectron (PEELD) dans le limonène, le camphre et la fenchone	58

II. 1	Descriptif expérimental	59
II. 2	Résultats expérimentaux	61
II. 3	Conclusion et perspectives du PEELD	67
3	Détermination rapide d'excès énantiomérique	69
I	Méthodes pour déterminer l'excès énantiomérique	70
I. 1	Techniques migratoires	71
I. 2	Techniques optiques - dichroïsmes circulaires	71
II	Détermination rapide d'excès énantiomérique grâce au PEELD	77
II. 1	Analyse énantiomérique rapide d'un composé chimique pur	77
II. 2	Fast EE d'un mélange multicomposants	85
III	Conclusion et perspectives	93
4	Dichroïsme Circulaire de Photoélectron résolu à l'échelle femtoseconde	95
I	Dynamique de relaxation dans le Dichroïsme Circulaire de Photoélectrons résolu à l'échelle femtoseconde (TR-PECD)	96
I. 1	Dispositif expérimental	96
I. 2	Résultats	97
I. 3	Conclusion du TR-PECD	101
II	Dichroïsme Circulaire de PhotoeXcitation (PXCD)	101
II. 1	Origines du PXCD et du PXECD	102
II. 2	Présentation des simulations théoriques	105
II. 3	PXECD expérimental	107
II. 4	Conclusion du PXCD	109
III	Conclusion du chapitre	110
5	Dichroïsme circulaire de photoélectrons résolu à l'échelle attoseconde	111
I	Mesure de délais attosecondes chiraux résolus spectralement et angulairement	112
I. 1	Introduction aux mesures de délais attosecondes	112
I. 2	Description rapide des délais de photoionisation	113
I. 3	Mesure interférométrique du délai : RABBIT	114
I. 4	État de l'art des mesures de délai de photoionisation	116
I. 5	Une mesure de photoémission par un schéma ATI-RABBIT	117
I. 6	Dispositif expérimental	118
I. 7	Cas non-résonant : SB2 et SB3	119
I. 8	Cas résonant : SB1	124
I. 9	Conclusion et perspectives des mesures de délai de photoionisation	128
II	Contrôle de la chiralité instantanée du champ électrique dans la photoionisation de molécules chirales	129
II. 1	Mesures ultrarapides par champ fort et intérêt des champs bichromatiques	129
II. 2	Chiralité instantanée	130
II. 3	Résultats théoriques sur une molécule chirale modèle	135
II. 4	Résultats expérimentaux	141

II. 5	Interprétation semi-classique	150
II. 6	Conclusion des mesures ESCARGOT	152
Conclusion et perspectives de la partie chiralité		155
 II Développement d'une source XUV pour étudier les dynamiques chirales ultrarapides		163
 6 Principe de la génération d'harmoniques d'ordre élevé		165
I	Besoin de sources XUV ultrabrèves à haute cadence	165
II	Principes généraux de génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG)	168
II. 1	Historique et état de l'art de l'HHG	168
II. 2	Modélisation semi-classique de l'HHG	172
II. 3	Réponse macroscopique de l'HHG	179
III	HHG à haute cadence. Lois d'échelle	193
III. 1	Historique de l'HHG à haute cadence	193
III. 2	Lois d'échelle	194
IV	Conclusion du chapitre	195
 7 Développement d'une source harmonique à haute cadence		197
I	Caractéristiques techniques du laser	197
II	Adaptation de la densité et de la taille du jet	198
III	Dimensionnement du pompage	198
IV	Montage final de la chambre harmonique	199
V	Détection du faisceau XUV	201
VI	Focalisation de l'XUV	202
VII	Mesure quantitative du flux de photons XUV	204
VIII	Conclusion et Perspectives	206
 8 Caractérisation du jet de gaz et optimisation de la réponse macroscopique		209
I	Méthode de mesure de densité par fluorescence	209
I. 1	Échec de la méthode interférométrique	209
I. 2	Principe du mesure par fluorescence	210
I. 3	Mesure de la densité par fluorescence	211
I. 4	Mesure du profil du jet	213
II	Optimisation macroscopique des harmoniques	213
 9 Optimisation du flux harmonique par changement de la fréquence centrale		217
I	Gamme spectrale atteinte	218
II	Doublement, triplement et quadruplement de fréquence	219
II. 1	Efficacités de conversion	219
II. 2	Mesures des profils spatiaux	220
III	Spectres HHG résolus spatialement	222

IV	Méthode de mesure de flux XUV	223
V	Optimisation de l'HHG	224
VI	Flux et efficacité de conversion	229
VII	Conclusion	231
10	Réduction de la durée d'impulsion à 515 nm	233
I	Principes de réduction de durée d'impulsion	234
I. 1	Principes fondamentaux	234
I. 2	Élargissement spectral par automodulation de phase	234
I. 3	Intérêt des capillaires pour l'automodulation de phase	236
II	Montage expérimental	236
III	Recherche de l'optimum	236
IV	Spectres à pleine puissance	239
V	HHG avec des impulsions post-comprimées	239
V. 1	Mesure dans l'argon - mesures en épaisseur de SiO ₂ traversé	240
V. 2	Mesure dans le néon - extension de la coupure	241
V. 3	Mesure dans le Krypton et le Xenon - amélioration de l'efficacité	242
VI	Conclusion du chapitre	242
	Conclusion et perspectives de notre source harmonique	245
	Conclusion générale et perspectives	253
	Bibliographie	257

Introduction générale

L'objectif général de cette thèse est de résoudre les dynamiques ultra-rapides de molécules chirales, en utilisant des impulsions lasers ultrabrèves. Ce manuscrit lie ainsi deux domaines de la physique : la chiralité moléculaire et l'optique ultra-rapide. Ce double aspect se reflète dans la structuration de cette thèse qui se divise en deux parties, la première traitant de molécules chirales et l'autre, plus centrée sur l'optique, où nous présentons le développement d'une ligne de lumière XUV ultrabrève. Cependant, dans chacune des parties, le lien entre la chiralité et l'optique sera toujours fort. En effet, dans la première partie, nous verrons comment sonder la chiralité grâce à de nouvelles techniques optiques. Dans la seconde partie, les développements effectués pour construire une ligne de lumière XUV ont pour finalité d'aller sonder des molécules chirales et de mettre en lumière leurs dynamiques complexes.

Nous commençons cette introduction par un rapide historique des lasers, avant de montrer comment les sources optiques modernes délivrant des impulsions ultrabrèves peuvent sonder des dynamiques chirales à l'échelle moléculaire.

Historique des lasers La technologie laser découverte dans les années 60 a connu une fulgurante ascension. Le premier laser à rubis, créé par Maiman en 1960 n'était capable de ne délivrer qu'un faible faisceau à 694 nm durant une fraction de seconde suite à une importante décharge de lampe flash. Après de rapides améliorations techniques, les lasers ont montré de nombreux avantages par rapport aux sources lumineuses standards : monochromaticité, cohérence, directionnalité et puissance. En à peine une quinzaine d'années, les lasers se sont très rapidement diversifiés, utilisant différents milieux amplificateurs (solides, gazeux ou liquides) pour atteindre des gammes d'énergies, de cadence et de longueurs d'onde variées.

La capacité du laser à délivrer une lumière intense, cohérente et dans une direction privilégiée a ouvert un tout nouveau champ de possibilités et d'applications. Une des premières applications du laser fut la découpe optique de tête de diamant dès 1965. Il est aussi remarquable de constater que moins de 15 ans après leur invention, les principales applications du laser avaient été déjà imaginées et développées [Hartmann 74] : usinage et découpe, vaporisation, chirurgie et microchirurgie, physique des plasmas, photochimie, alignement, télécommunication par fibre optique, holographie, spectroscopie, mesure de distances très importantes ou très faibles, vélocimétrie et même gyroscopie.

Les lasers sont aussi capables de générer des impulsions très brèves de l'ordre de la nanoseconde, notamment avec la technologie Q-switch où l'énergie est emmagasinée dans le milieu avant d'être libérée soudainement sous forme d'une impulsion lumineuse. Les lasers pulsés nano-

secondes permettent alors de suivre des dynamiques rapides, mais aussi d'atteindre des intensités élevées, sans avoir recours à une grande puissance moyenne.

Impulsions ultrabrèves Dans les années 1980, le développement des lasers femtosecondes ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), notamment basés sur la technologie Ti:Sa, a permis de surpasser largement la résolution ($10 \text{ ps} = 10^{-11} \text{ s}$) des instruments électroniques les plus performants. Cette résolution temporelle permet d'observer des phénomènes ultrarapides de la matière, comme le mouvement d'atomes et la formation ou la disparition de liaisons chimiques. Les avancées permises par ce nouveau domaine, nommé femtochimie, ont même été récompensées par un prix Nobel en 1999 [Zewail 00].

Les faibles durées d'impulsions des sources lasers femtosecondes permettent aussi d'atteindre des intensités importantes de l'ordre de $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, ouvrant la voie à l'étude de nouveaux phénomènes physiques. En particulier, l'interaction laser-matière intense peut résulter en l'émission de photons cohérents dans l'ultraviolet extrême (XUV), par un processus hautement non-linéaire nommé la génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG) [McPherson 87, Ferray 88]. Ce phénomène a permis de franchir une étape importante dans la quête de résolutions temporelles extrêmes. En effet, il a été démontré en 2001 que les harmoniques produites par un laser femtosecondes constituaient un train d'impulsions attosecondes [Paul 01] ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$). Des techniques sophistiquées ont alors été mises en oeuvre pour produire des impulsions attosecondes uniques [Sansone 06], le record actuel se situant autour de 60 as [Li 17]. Ces résolutions temporelles inédites permettent notamment d'observer des dynamiques électroniques au sein d'atomes, de molécules ou de solides. La science attoseconde, combinant d'importants développements théoriques et technologiques, a désormais les capacités d'observer des phénomènes de migration de charge dans des molécules d'intérêt biologique [Calegari 14], ou de mesurer le temps que met un électron pour être ionisé par effet photoélectrique [Cavalieri 07].

Les progrès de la femtochimie et de l'attoscience ont permis d'étudier une grande diversité de systèmes. Cependant, une classe de molécules particulièrement importante est restée jusqu'alors hors d'accès de ce type de mesures en phase gazeuse : les molécules chirales.

Intérêt des molécules chirales Les molécules chirales possèdent deux formes qui sont, comme nos mains gauche et droite, images miroir l'une de l'autre. Ces deux formes sont appelées énantiomères. La distinction entre les deux énantiomères est importante car ils ont généralement une influence radicalement différente sur le corps humain. Une molécule d'un médicament n'a souvent qu'un énantiomère actif ayant une action thérapeutique, tandis que l'autre n'a pas d'effet ou peut être néfaste voire létal.

En effet, deux énantiomères interagissent différemment avec un autre objet chiral. Cette différence d'interaction entre objets chiraux s'illustre lors d'une poignée de mains : elle s'effectue généralement entre deux mains droites mais on ressent bien qu'une poignée entre une main gauche et une droite est différente. À l'échelle moléculaire, il s'ensuit naturellement des processus de reconnaissance chirale - à l'image de l'imbrication des poignées de main droite et gauche - pouvant activer des mécanismes biologiques drastiquement opposés [Zehnacker 08].

Sonder la chiralité par l'optique En raison de leur influence sur le monde biologique, il est important de pouvoir distinguer les énantiomères par des méthodes physiques. La première expérience qui a mis en évidence un effet chiral, a été présentée par Biot en 1811. Il a observé une rotation du plan de polarisation de la lumière dans le camphre et l'acide tartrique. Cet effet est communément appelé activité optique. En observant que les cristaux d'acides tartriques pouvaient exister sous deux formes images l'une de l'autre dans un miroir, Pasteur les a séparés et a mesuré que les solutions contenant les deux images miroir avaient des activités optiques opposées. Il en a ainsi déduit que la chiralité était une propriété se manifestant à l'échelle moléculaire.

Ces expériences fondatrices ont montré que les techniques optiques sont capables de révéler la chiralité moléculaire. De nombreuses méthodes optiques ont été ensuite développées pour mesurer la chiralité, comme le dichroïsme circulaire (CD) d'absorption. Cependant, ces méthodes sont relativement peu sensibles, typiquement de l'ordre de seulement 10^{-4} du signal initial. Cette faible sensibilité pose problème lors de la réalisation de mesures en phase gazeuse (où des composés isolés peuvent être étudiés), et fait qu'en pratique aucune mesure de dynamique femtoseconde n'y a été mesurée jusqu'aux travaux présentés dans cette thèse.

Une méthode beaucoup plus efficace pour mesurer la chiralité moléculaire a été démontrée expérimentalement [Böwering 01], 25 ans après sa prédiction théorique [Ritchie 76]. Cette technique, appelée dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD), mesure une asymétrie avant/arrière par rapport à l'axe de propagation de la lumière dans la distribution de photoélectrons émis lors de l'ionisation de molécules chirales par des photons polarisées circulairement. Les signaux obtenus sont de l'ordre de 10^{-1} , et le PECD est donc plusieurs ordres de grandeurs plus efficace que les CD standards. Cette forte sensibilité confère au PECD le potentiel d'être une bonne observable pour étudier les dynamiques ultrarapides de molécules chirales en phase gazeuse. De plus, le PECD est intrinsèquement un processus dynamique ultrarapide, car il se construit lors du processus d'éjection d'un électron, qui se déroule sur quelques centaines d'attosecondes.

Les travaux présentés dans cette thèse utiliseront des impulsions lasers femtosecondes pour réaliser des études de dynamiques chirales ultrarapides sur des échelles de temps ultrabrèves : l'échelle femtoseconde pour les dynamiques de vibrations et de relaxation électronique, et pour sonder la sensibilité de la chiralité à la structure moléculaire ; l'échelle attoseconde, pour étudier le mécanisme de diffusion de l'électron au sein de la molécule chirale.

Structuration de la thèse

La thèse se divise en deux parties principales. La première traite de l'étude de la chiralité moléculaire grâce au dichroïsme circulaire de photoélectrons. Nous montrerons la possibilité d'obtenir des signaux importants via l'ionisation de molécules chirales par laser. Ce dichroïsme sera aussi sondé aux échelles de temps très courtes, femtosecondes et attosecondes, nous donnant de riches informations sur les dynamiques moléculaires et électroniques. La seconde partie exposera le développement ex nihilo d'une source de lumière XUV à très haut flux, qui aura pour but d'aller sonder des dynamiques de molécules chirales complexes.

Partie I : Chiralité

Chapitre 1 : Chiralité et dichroïsme circulaire de photoélectron (PECD) Nous introduisons dans ce chapitre le concept de chiralité, ainsi que sa détection à l'échelle moléculaire par une technique innovante et très sensible : le dichroïsme circulaire de photoélectron (PECD). Nous montrerons qu'il a d'abord été observé dans l'ionisation à un photon XUV sur synchrotron, avant d'être observé par ionisation multiphotonique, démocratisant cette technique dans les laboratoires d'optique ultrarapide.

Chapitre 2 : Influence des résonances dans le PECD Le PECD multiphotonique est très efficace mais dépend fortement de résonances qui peuvent être mises en jeu. Nous tâcherons alors d'assigner le rôle de ces résonances en découplant le rôle des transitions lié-lié de celui des transitions lié-continu dans la mesure de PECD. Nous verrons comment la manipulation sélective des états de polarisation (circulaire ou linéaire) lors de l'étape d'excitation et d'ionisation permet d'observer un fort effet de photosélection. Nous étendrons cette étude au cas d'une polarisation elliptique et montrerons que le PECD elliptique (PEELD) génère une signature unique de chaque molécule.

Chapitre 3 : Détermination rapide d'excès énantiomérique Nous montrerons que le PEELD peut être utilisé pour caractériser en direct la composition d'échantillons chiraux. Nous avons ainsi pu mesurer des excès énantiomériques très rapidement avec une grande précision : 5% en 3 s ou 0.4% en 10 min : une précision et une vitesse qui n'avaient jamais été obtenues en phase gaz. Nous avons même pu analyser des mélanges de différentes molécules et suivre leurs proportions relatives ainsi que leurs excès énantiomériques indépendamment les uns des autres.

Chapitre 4 : Dichroïsme circulaire de photoélectron résolu à l'échelle femtoseconde Grâce à l'étude du PECD par les lasers femtosecondes, nous verrons qu'il est possible de suivre des dynamiques de relaxation chirale des états excités. Le PECD produit par des molécules photoexcitées présente de rapides variations sur une échelle de quelques centaines de fs, provoquées par des dynamiques vibroniques complexes.

De plus, nous présenterons un nouvel effet chiroptique que nous avons mis en évidence : le dichroïsme circulaire de photoexcitation. Il se manifeste comme une asymétrie avant/arrière dans un paquet d'onde électronique lié, qui peut être révélée via une ionisation par absorption d'un photon polarisé linéairement. Cette configuration originale ouvre de nouvelles perspectives pour sonder les dynamiques chirales moléculaires.

Chapitre 5 : Dichroïsme circulaire de photoélectrons résolu à l'échelle attoseconde Nous discuterons finalement d'études de PECD résolu à l'échelle attoseconde où nous avons mesuré la dynamique du paquet d'onde électronique lors de son ionisation. Nous avons ainsi mis en évidence une différence de délai de 24 as entre les électrons émis vers l'avant et l'arrière, soulignant que le PECD résulte d'une dynamique asymétrique. Enfin, nous présenterons une étude du PECD en champ fort, en utilisant un champ possédant une chiralité instantanée variant plus rapidement que le cycle optique. Nous avons pu observer qu'un champ dont la chiralité

optique s'inverse toutes les femtosecondes peut tout de même induire une réponse asymétrique dans la photoionisation de molécules chirales, prouvant que l'asymétrie du PECD se construit sur des échelles de temps sub-fs.

Partie II : Développement d'une source XUV pour étudier les dynamiques chirales ultrarapides

Dans cette seconde partie, nous présenterons le développement de la source XUV entrepris pour étendre le champ de nos mesures à des dynamiques chirales ultrarapides.

Chapitre 6 : Principe de la génération d'harmoniques d'ordre élevé La génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG) a été découverte à la fin des années 80. Ce procédé permet la génération de lumière XUV sur une large gamme spectrale avec une faible durée d'impulsion. Ces sources sont donc de grand intérêt pour notre étude des molécules chirales. Nous commencerons par décrire les principaux éléments de ce processus, de son origine à l'échelle atomique jusqu'à la réponse macroscopique de l'ensemble du milieu générateur.

Chapitre 7 : Développement d'une source harmonique à haute cadence Après avoir présenté les principaux éléments théoriques de l'HHG, nous étudierons la conception expérimentale et la mise en place technique d'une ligne de lumière XUV.

Nous avons dû prendre des précautions particulières liées aux caractéristiques de notre source laser : haute cadence, haute puissance moyenne et faible énergie par impulsion. Pour optimiser l'efficacité de conversion du laser vers l'XUV, nous verrons que la géométrie du jet de gaz joue un rôle particulièrement important.

Chapitre 8 : Caractérisation du jet de gaz et optimisation de la réponse macroscopique Pour optimiser la réponse du milieu, nous avons mis en place une caractérisation du jet de gaz par fluorescence. L'avantage de cette technique est de pouvoir caractériser facilement le jet, au moment même où les harmoniques sont produites.

Chapitre 9 : Optimisation du flux harmonique par changement de la fréquence centrale Pour améliorer encore l'efficacité de conversion XUV, nous avons optimisé la réponse atomique en diminuant la longueur d'onde de génération. Nous avons ainsi amélioré de plusieurs ordres de grandeur l'efficacité de génération, pour atteindre un flux de 1.9 mW à 18 eV (6.6×10^{14} photons/s) à une cadence de 166 kHz, atteignant même un record à cette cadence.

Chapitre 10 : Réduction de la durée d'impulsion à 515 nm Nous terminerons finalement cette thèse en présentant le développement d'un montage de post-compression permettant de générer des impulsions brèves de 515 nm, passant de 130 fs à ~ 18 fs. Cette réduction de durée permet d'améliorer la génération d'harmoniques et de générer des impulsions plus courtes pour sonder des dynamiques rapides.

Première partie

Chiralité

Chapitre 1

Chiralité et Dichroïsme Circulaire de Photoélectron (PECD)

I Chiralité

I. 1 Droite, gauche et chiralité

Nos deux mains, gauche et droite, sont très similaires. Elles ont les mêmes fonctions, peuvent effectuer les mêmes tâches ... excepté lorsqu'elles interagissent avec un autre objet possédant une certaine symétrie, et existant sous une forme droite ou gauche. Par exemple, lors d'une poignée de main, nous répondons généralement à une sollicitation de main droite en tendant notre propre main droite, sachant naturellement que l'imbrication de notre main gauche dans la main droite d'autrui n'est pas possible. Nous touchons alors du doigt un premier point fondamental : dextralité et sinistralité ne se différencient que par interaction avec un autre objet possédant ces mêmes symétries.

La gauche et la droite s'inversent dans un miroir. Notre main gauche devient une main droite à travers la réflexion du miroir. Le miroir inverse donc la droite et la gauche mais pas le haut et le bas. En réalité, le miroir échange l'avant et l'arrière. On voit donc ici comment la direction est intriquée avec la notion d'orientation gauche/droite ; nous userons une intrication similaire pour différencier des molécules dont les géométries sont images l'une de l'autre dans un miroir.

Le concept derrière la différenciation droite/gauche s'appelle *chiralité*. Ainsi un objet est chiral s'il n'est pas superposable à son image donnée par un miroir ; et nous ne reconnaissons un objet chiral qu'au travers de son interaction avec un autre objet chiral, à l'image de la poignée de main.

Une des géométries d'objets chiraux les plus marquantes est celle en forme d'hélice ou de spirale. Les structures en hélice se retrouvent à toutes les échelles dans l'univers, des galaxies dites spirales, aux coquilles d'escargot et jusqu'à l'ADN.

La chiralité peut paraître un concept anodin mais c'est une propriété primordiale à l'échelle moléculaire qui joue de fait un rôle vital en biologie. En effet, deux molécules miroirs - appelées *énantiomères* - peuvent avoir deux effets très différents, l'une forme pouvant être un poison

meurtrier et l'autre un médicament. En pharmacologie, de nombreux exemples illustrent de tels écarts entre les deux énantiomères. Par exemple, le principe actif du Vicks Vaporub (médicament contre le rhume) est la méthamphétamine, dont l'image miroir est un puissant psychotrope. La thalidomide est une molécule chirale qui fut prescrite pour les femmes enceintes souffrant de nausées. L'un des énantiomères présente cet aspect bénéfique alors que l'autre est toxique. Administrée sous forme racémique (incluant un pourcentage égal des deux énantiomères), la thalidomide provoqua près de 10 000 mal-formations d'enfants dans les années 1950-60.

La sensibilité des réactions biologiques à une forme énantiomérique donnée se comprend par le fait que les récepteurs biologiques nous constituant sont généralement aussi chiraux. Il s'en suit donc naturellement des processus de reconnaissance chirale - à l'image de l'imbrication des poignées de main droite et gauche - activant éventuellement des mécanismes biologiques drastiquement opposés [Zehnacker 08]. Si les biochimistes arrivent à comprendre, et éventuellement contrôler ces mécanismes, il n'en reste pas moins que la raison de l'omniprésence de la chiralité dans la quasi-totalité des processus du vivant reste à ce jour inconnue. On notera d'ailleurs à ce propos que tous les acides aminés, hormis la glycine qui n'est pas chirale, ne se présentent que sous leur forme énantiomérique gauche ; à l'inverse, les sucres - constituant primordiaux des espèces végétales et animales - ne sont présents que sous leur forme droite. L'origine de cette prédominance, appelée homochiralité de la vie, est une question qui anime fortement toute la communauté scientifique, des chimistes aux biologistes en passant par les physiciens. Une des hypothèses actuelles repose sur la chiralité des premiers rayonnements cosmiques, qui, lors de leur interaction avec la matière, auraient induit une chiralité moléculaire préférentielle lors de la genèse de l'univers [Meinert 10, Marcellus 11].

Il est clair au travers des quelques exemples précédents qu'il est de toute première importance de savoir caractériser l'énantiométrie d'un échantillon chiral donné, en amont de toute étude réactionnelle. Au-delà de la différenciation intuitive gauche/droite, les deux énantiomères sont communément appelés lévogyre (L) ou dextrogyre (D) ou précédés des préfixes (-) ou (+). Cette dénomination, due à Biot, provient de l'observation de la rotation de l'axe polarisation d'une lumière incidente sur un échantillon chiral donné selon le sens horaire - auquel cas les préfixes D ou (+) sont utilisés - ou antihoraire - l'échantillon est alors nommé L ou (-). Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'échantillon sera dit racémique s'il contient à part égale les espèces (+) et (-).

I. 2 Détection de la chiralité par la lumière

L'outil idéal du physicien pour détecter la chiralité et caractériser l'énantiométrie est la lumière. Les photons possèdent en effet deux polarisations possibles associés à deux moments de spin m_s différents : à une polarisation circulaire gauche est associé à $m_s = -\hbar/2$ tandis qu'une polarisation circulaire droite correspond à $m_s = +\hbar/2$. Une combinaison égale des deux polarisations donnera une polarisation linéaire alors qu'une polarisation elliptique est composée de polarisations circulaires de poids différents. La lumière polarisée circulairement ou elliptiquement correspond à un champ électrique dont l'extrémité décrit une hélice circulaire au cours de sa propagation. Nous comprenons alors intuitivement que la lumière polarisée circulairement ou

elliptiquement est également un objet chiral qui interagit différemment avec les molécules chirales selon l'énantiomère considéré .

Ainsi, la rotation de l'axe de polarisation linéaire que nous avons évoquée précédemment est expliquée par le fait que les champs circulaires gauche et droite, bâtissant la polarisation linéaire, ressentent un indice optique différent dans le milieu chiral. Il résultera alors un déphasage entre les deux polarisations circulaires, amenant à une rotation globale de la polarisation linéaire du champ. Cet effet, dit pouvoir rotatoire, est très faible car il ne sera ressenti que sur la taille de la molécule (~ 0.1 nm), très inférieure à la grandeur typique des longueurs d'onde (500 nm).

Le pouvoir rotatoire est directement lié à une autre observable opto-chirale. Il s'agit du dichroïsme circulaire (CD) produisant l'absorption différenciée d'une polarisation circulaire droite ou gauche, ΔA , par un échantillon chiral d'énantiométrie fixée. Le CD est généralement faible, de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} de l'absorption totale A . Cette faiblesse du signal chiral se comprend en invoquant la théorie des perturbations de la mécanique quantique menant à :

$$\Delta A \propto \frac{1}{c} \text{Im} \langle \psi_g | \vec{d} | \psi_e \rangle \langle \psi_g | \vec{m} | \psi_e \rangle \quad (1.1)$$

où \vec{d} et \vec{m} sont les moments de transition dipolaire électrique et magnétique, respectivement. ψ_g est l'état fondamental de la molécule non perturbée alors que ψ_e est l'état excité atteint lors de l'absorption photonique. Le CD est donc proportionnel au produit des moments dipolaires électrique et magnétique divisé par la vitesse de la lumière c alors que l'absorption totale A est dictée principalement par le seul dipôle électrique : $A \propto |\langle \psi_g | \vec{d} | \psi_e \rangle|^2$. Or les transitions magnétiques $\frac{1}{c} \text{Im} \langle \psi_g | \vec{m} | \psi_e \rangle$ sont intrinsèquement plus faibles que les transitions électriques provoquées par la normalisation par le facteur $1/c$, expliquant que $\Delta A \ll A$. Ce CD est néanmoins très utilisé en biochimie pour caractériser *e.g.* la structure chirale des protéines, mais les mesures s'effectuent alors en phase liquide de façon à ce que la densité du milieu augmente et que la signature chirale ΔA sorte plus facilement du bruit de la mesure de A . En phase gazeuse, le CD n'est pas un outil de discrimination chirale performant. Pourtant les mesures en phase gaz ont de nombreux intérêts scientifiques : elles permettent l'étude de molécules isolées, d'éviter les phénomènes de complexation dans les solvants perturbant les mesures chirales, et de comprendre des mécanismes fondamentaux à l'échelle femtoseconde ou attoseconde.

II Dichroïsme Circulaire de Photoélectron (PECD)

II. 1 Origines du PECD

En 1976, Ritchie [Ritchie 76] a montré en utilisant une molécule modèle fictive que l'ionisation par une lumière polarisée circulairement, peut conduire, dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, à un signal chiral énorme de l'ordre de 10 %, plusieurs ordres de grandeur supérieur au dichroïsme circulaire standard. Nous montrons les principales étapes du calcul théorique permettant de mettre en évidence le signal chiral, qui n'est rien d'autre qu'une asymétrie d'émission des photoélectrons par rapport à la direction de propagation de l'onde incidente. Cette asymétrie est connue par l'acronyme PECD pour PhotonElectron Circular Dichroism (Di-

chroïsme Circulaire de PhotoÉlectron en français).

II. 1. a Formalisme général

Lors de l'absorption d'un photon d'énergie supérieure au potentiel d'ionisation I_p d'une molécule, l'état final électronique réside dans le continu conduisant à l'éjection d'un électron. Ce processus, appelé photoionisation, est un processus de premier ordre. Le taux de transition de l'état initial φ_0 vers l'état final de diffusion à caractère entrant $\Psi_{\mathbf{k}}^-$ peut alors être décrit par la règle d'or de Fermi :

$$P_{PI} = \frac{\pi}{2} k |\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \mathbb{D} | \varphi_0 \rangle|^2 \quad (1.2)$$

où \mathbf{k} représente le vecteur d'onde de l'électron ionisé dans le référentiel du laboratoire. L'élément de matrice dipolaire \mathbb{D} sera ici exprimé en jauge des longueurs. En divisant (1.2) par le flux de photons incidents $c/(8\pi\omega)$, nous obtenons la section efficace de photoionisation pour une orientation moléculaire fixe :

$$\frac{d\sigma_{PI}(\epsilon, \Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = 4\pi^2 \frac{k\omega}{c} |\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \mathbb{D} | \varphi_0 \rangle|^2 \quad (1.3)$$

où $\Omega_{\mathbf{k}}$ représente l'angle solide du détecteur centré sur \mathbf{k} et ϵ est l'énergie du photoélectron telle que $\epsilon = k^2/2$ en unité atomique. Expérimentalement, la photoionisation s'effectue essentiellement dans un jet de gaz où les molécules sont orientées aléatoirement. De façon à décrire exactement les expériences, nous intégrons alors (1.3) selon toutes les orientations moléculaires possibles :

$$\frac{d\sigma_{PI}(\epsilon, \Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = 4\pi^2 \frac{k\omega}{c} \int d\hat{R} |\langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \mathbb{D} | \varphi_0 \rangle|^2. \quad (1.4)$$

L'intégrale sur $d\hat{R}$ représente le moyennage sur toutes les orientations possibles. L'état de diffusion entrant $\Psi_{\mathbf{k}'}^-$ est naturellement décrit dans le référentiel moléculaire où le vecteur est \mathbf{k}' . Sa diffusion sur le cœur ionique est développée en ondes partielles sur une base d'harmoniques sphériques :

$$\Psi_{\mathbf{k}'}^-(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} i^l e^{-i\sigma_l} \psi_{k'lm}^-(\mathbf{r}) Y_l^{m*}(\Omega_{\mathbf{k}'}) \quad (1.5)$$

où σ_l est le déphasage Coulombien relatif à l'électron de vecteur d'onde \mathbf{k}' et de moment angulaire l .

Dans l'approximation d'un électron actif et dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, le dipôle \mathbb{D} lié au champ électrique \vec{E} s'exprime dans le référentiel du laboratoire en base cartésienne :

$$\mathbb{D}^{(lab)} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = E_x \hat{e}_x \cdot \mathbf{r} + E_y e^{i\varphi} \hat{e}_y \cdot \mathbf{r} \quad (1.6)$$

Pour un champ \vec{E} polarisé circulairement, $E_x = E_y$ et $\varphi = \pm\pi/2$. Pour un champ polarisé linéairement, $E_y = 0$. Passant dans la base unitaire d'harmoniques sphériques $\hat{e}_{-1,0,1}$ définie

comme :

$$\begin{cases} \hat{e}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{e}_x - i\hat{e}_y) \\ \hat{e}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{e}_x + i\hat{e}_y). \end{cases} \quad (1.7)$$

\mathbb{D} s'exprime alors dans la base $\hat{e}_{-1,1}^{(lab)}$ comme :

$$\mathbb{D}^{(lab)} = a\hat{e}_{-1}^{(lab)} \cdot \mathbf{r} + b\hat{e}_1^{(lab)} \cdot \mathbf{r} \quad (1.8)$$

Nous proposons maintenant de développer la section efficace différentielle de photoionisation (1.3) lorsque l'ionisation est issue d'un champ polarisé circulairement dans le plan (x, y) ; les coefficients complexes a et b sont alors :

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} = E_x x + e^{i\phi} E_y y : \begin{cases} a = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [E_x + iE_y e^{i\phi}] \\ b = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [-E_x + iE_y e^{i\phi}] \end{cases} \quad (1.9)$$

Le champ électrique est naturellement défini dans le référentiel du laboratoire tandis que les fonctions d'ondes initiale φ_0 et du continu $\Psi_{\mathbf{k}'}^-$ sont définies dans le référentiel moléculaire. Le passage du référentiel du laboratoire à celui de la molécule, est effectué par les matrices de rotation de Wigner $\mathcal{D}_{mn'}^{(l)} \equiv \mathcal{D}_{mn'}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$, qui correspondent à une rotation d'angles d'Euler (α, β, γ) décrite dans la base des harmoniques sphériques.

Nous transposons donc le terme d'interaction dipolaire dans le référentiel de la molécule :

$$\mathbb{D}^{(mol)} = \sum_{\nu} \left(a\mathcal{D}_{\nu-1}^{(1)} + b\mathcal{D}_{\nu 1}^{(1)} \right) \hat{e}_{\nu}^{(mol)} \cdot \mathbf{r} \quad (1.10)$$

avec $\hat{e}_{\nu}^{(mol)}$ ($\nu \in \{-1, 1\}$) les vecteurs unitaires sphériques définis dans le référentiel moléculaire. Notant :

$$d_{\mathbf{k}'}^{(mol)} = \langle \Psi_{\mathbf{k}'}^- | \mathbb{D} | \varphi_0 \rangle \quad (1.11)$$

et combinant les équations (1.5) et (1.10), l'élément de matrice dipolaire (1.11) s'écrit simplement dans le référentiel moléculaire :

$$d_{\mathbf{k}'}^{(mol)} = \sum_{lm\nu} (-i)^l e^{i\sigma_l} a_{k'lm\nu} \left(a\mathcal{D}_{\nu-1}^{(1)} + b\mathcal{D}_{\nu 1}^{(1)} \right) Y_l^m(\Omega_{\mathbf{k}'}). \quad (1.12)$$

où $a_{k'lm\nu}^{(long)} = \langle \psi_{k'lm}^- | \hat{e}_{\nu}^{(mol)} \cdot \mathbf{r} | \varphi_0 \rangle$ est l'amplitude de diffusion du dipôle.

Cependant, l'éjection du photoélectron généré par le processus de photoionisation est détectée dans le référentiel du laboratoire. Nous effectuons donc une rotation inverse sur $Y_l^m(\Omega_{\mathbf{k}'})$ en utilisant les matrices de rotation de Wigner de façon à passer du référentiel moléculaire au

référentiel du laboratoire :

$$d_{\mathbf{k}}^{(lab)} = \sum_{lm\nu\mu} (-i)^l e^{i\sigma_l} a_{k'lm\nu} \left(a\mathcal{D}_{\nu-1}^{(1)} + b\mathcal{D}_{\nu 1}^{(1)} \right) \mathcal{D}_{m\mu}^{(l)*} Y_l^\mu(\Omega_{\mathbf{k}}) \quad (1.13)$$

qui peut être évalué pour toutes directions $\hat{\mathbf{k}} = (\theta, \varphi)$ de l'éjection de l'électron dans le laboratoire. Dans la suite, nous simplifions les notations en écrivant que $a_{k'lm\nu} \equiv a_{lm\nu}$. Finalement, l'expression de la section efficace de photoionisation (1.4) peut être développée et s'écrit désormais :

$$\frac{d\sigma_{PI}(\epsilon, \Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = 4\pi^2 \frac{k\omega}{c} \left| \sum_{lm\nu\mu} (-i)^l e^{i\sigma_l} a_{lm\nu} \left(a\mathcal{D}_{\nu-1}^{(1)} + b\mathcal{D}_{\nu 1}^{(1)} \right) \mathcal{D}_{m\mu}^{(l)*} Y_l^\mu(\Omega_{\mathbf{k}}) \right|^2 \quad (1.14)$$

Reliant les coefficients a et b aux paramètres de Stokes fréquemment utilisés en optique :

$$\begin{cases} S_0 = E_x^2 + E_y^2 \\ S_1 = E_x^2 - E_y^2 \\ S_2 = 2E_x E_y \cos \varphi \\ S_3 = 2E_x E_y \sin \varphi \end{cases} \quad (1.15)$$

et utilisant les propriétés des matrices de rotation de Wigner, liées aux coefficients de Clebsh-Jordan, nous aboutissons finalement à une formulation générale dans les cas linéaire (où $S_3 = 0$) et circulaire (où $S_1 = 0$) :

$$\frac{d\sigma_{PI}(\epsilon, \Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = \sum_j^2 b_j^{\{|p|\}}(\epsilon) \left[S_0(\delta_{j,0} + \delta_{j,2}) - S_3\delta_{j,1} \right] P_j(\cos \theta) \quad (1.16)$$

où $P_j(\cos \theta)$ est le polynôme de Legendre d'ordre j . Nous avons introduit les paramètres $b_j^{\{|p|\}}$ tels que :

$$\begin{aligned} b_j^{\{|p|\}}(\epsilon) &= \frac{4\pi^2 \omega}{3c} \sum_{lm\nu} \sum_{l'm'\nu'} (-1)^{-p+\nu+m} i^{l-l'} e^{i(\sigma_l - \sigma_{l'})} \frac{\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}}{2j+1} a_{lm\nu} a_{l'm'\nu'}^* \\ &\quad \langle l-m, l' m' | j m' - m \rangle \langle 1 \nu, 1 - \nu' | j \nu - \nu' \rangle \delta_{m-m', \nu-\nu'} \\ &\quad \langle l 0, l' 0 | j 0 \rangle \langle 1 - |p|, 1 |p| | j 0 \rangle \end{aligned} \quad (1.17)$$

où le paramètre p décrit l'état de polarisation de la lumière : $p = -1$ pour une polarisation circulaire droite et $p = +1$ pour une polarisation circulaire gauche.¹ Le signe des coefficients $b_j^{\{|p|\}}$ en fonction de l'état de polarisation p est en fait pris en compte par le signe de S_3 . Nous simplifions alors les notations de $b_j^{\{|p|\}}$ par b_j .

Nous noterons aussi que $b_j(\epsilon)$ dépendent paramétriquement de l'énergie $\epsilon = k^2/2$ qui est

1. En résumé, nous avons :

$\varphi = +\pi/2$: $S_3 = +1$: $p = +1$: polarisation circulaire droite

$\varphi = -\pi/2$: $S_3 = -1$: $p = -1$: polarisation circulaire gauche

caché dans les amplitudes $a_{lm\nu}$ et $a_{l'm'\nu'}^*$. Notons aussi que cette formulation s'applique au cas d'une polarisation linéaire ($p = 0$). Cependant, dans ce dernier cas, l'axe de quantification z n'est plus la direction de propagation de l'onde, mais sa direction de polarisation.

Les coefficients $b_j(\epsilon)$ donnent les poids relatifs des polynômes de Legendre. Ces polynômes sont présentés en figure 1.1.

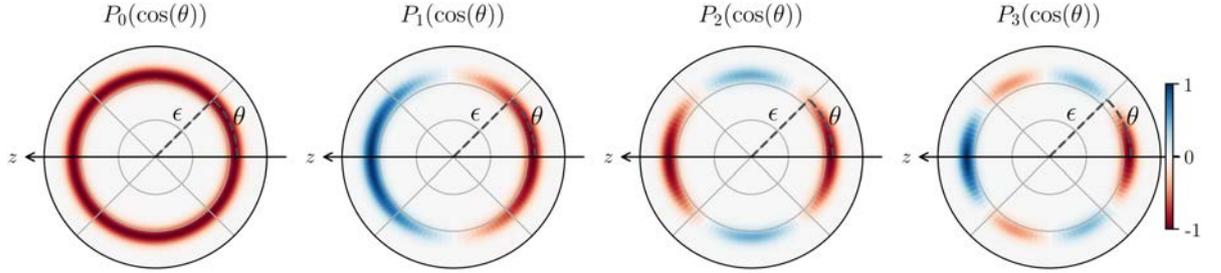


Figure 1.1 – *Polynômes de Legendre. La direction z définit la propagation du laser. P_0 et P_2 sont symétriques par rapport à la direction du laser, tandis que P_1 et P_3 sont antisymétriques.*

Alors que P_0 est isotrope, le nombre de nœuds dans la distribution angulaire de photoélectron augmente avec l'ordre du polynôme. Les ordres pairs des polynômes de Legendre sont symétriques par rapport à l'axe de propagation de la lumière z , tandis que les ordres impairs sont asymétriques avant/arrière.

II. 1. a.1 Cas particulier de l'ionisation par un photon polarisé linéairement

Prenons le cas de la polarisation linéaire où $S_3 = 0$. Factorisant par le coefficient b_0 et introduisant le paramètre d'asymétrie $\beta = b_2/b_0$, nous retrouvons alors la forme standard de la section différentielle de photoionisation en polarisation linéaire :

$$\frac{d\sigma_{PI}(\epsilon, \Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = b_0 [1 + \beta(\epsilon)P_2(\cos \theta)] = \sigma(\epsilon) [1 + \beta(\epsilon)P_2(\cos \theta)] \quad (1.18)$$

où $\sigma(\epsilon)$ est la section de photoionisation dépendante de ϵ , appelée spectre de photoélectrons (PES).

Le polynôme P_2 étant symétrique avant/arrière, il est clair qu'aucune asymétrie n'apparaîtra dans la distribution des photoélectrons, que la molécule soit chirale ou non.

II. 1. a.2 Cas particulier de l'ionisation par un photon polarisé circulairement

Dans le cas d'une ionisation par un photon polarisé circulairement, nous avons $p = \pm 1$ et $S_3 = \pm 1$ selon le sens de rotation du champ électrique, et nous avons alors :

$$\frac{d\sigma_{PI}(\epsilon, \Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = [b_0(\epsilon) \pm b_1(\epsilon)P_1(\cos \theta) + b_2(\epsilon)P_2(\cos \theta)] \quad (1.19)$$

Nous notons l'apparition du polynôme $P_1(\cos \theta)$ qui est asymétrique avant/arrière. Cependant, ce polynôme n'est réellement présent que si b_1 est non-nul. Il faut alors analyser les coefficients de Clebsch-Gordan (CG) dans l'expression de b_1 .

Par les propriétés de symétrie des coefficients des CG, nous avons :

$$\langle l_1 m_1, l_2 m_2 | l_3 m_3 \rangle = (-1)^{l_1 + l_2 + l_3} \langle l_1 - m_1, l_2 - m_2 | l_3 - m_3 \rangle \quad (1.20)$$

En appliquant cette relation de symétrie au CG $\langle 1 \nu, 1 - \nu' | j \nu - \nu' \rangle$ lorsque $j = 1$, nous remarquons que ce dernier devient nul pour $\nu = \nu' = 0$ et qu'il change de signe par la transformation $(\nu, \nu') \rightarrow (-\nu - \nu')$. Ceci impliquera l'annulation de tous les termes après la sommation sur les indices ν et ν' dans l'équation (1.17) pour autant que $a_{lm\nu=1} = a_{lm\nu=-1}$. Cependant, lorsque l'amplitude de diffusion $a_{lm\nu=1} \neq a_{lm\nu=-1}$, il n'y a plus annulation des termes : le coefficient b_1 n'est donc plus nul. En fait, passer de ν à $-\nu$ revient à prendre l'image miroir de la molécule donc la condition $a_{lm\nu=1} \neq a_{lm\nu=-1}$ différencie la molécule de son image miroir. Cette condition est remplie uniquement par les molécules chirales qui ne sont pas superposables à leur image miroir. Les molécules achirales, pour lesquelles $a_{lm\nu=1} = a_{lm\nu=-1}$, auront donc un coefficient b_1 nul, et aucune asymétrie ne sera visible dans la distribution angulaire de photoélectrons qui leur est associée.

Finalement, nous observons donc une asymétrie dans la distribution des photoélectrons inhérente aux molécules chirales ionisées par un photon polarisé circulairement grâce au coefficient b_1 qui n'est pas nul dans ce cas. Il est clair dans (1.19) que l'asymétrie change de signe si nous changeons l'hélicité de la lumière.

II. 1. a.3 Valeur finale du PECD dans le cas d'une ionisation en un photon

Nous remarquons que dans le cas d'une onde polarisée circulairement la section différentielle ne dépend pas de l'angle azimutal φ puisque la symétrie de révolution autour de l'axe de z de propagation de l'onde - qui est ici l'axe de quantification - est préservée par couplage avec l'orientation aléatoire des molécules. Nous définissons alors le PECD résolu angulairement en θ comme la différence des signaux $\frac{d\sigma_{PI}(\epsilon, \Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}}$ à l'avant et à l'arrière normalisée par la moyenne de ces signaux. Pour une plus grande facilité de lecture de notation, nous nommons désormais les quantités :

$$\frac{d\sigma_{PI}(\epsilon, \theta)}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = I(\epsilon, \theta) \quad (1.21)$$

que nous nommons aussi distribution angulaire de photoélectrons (PAD, de l'anglais Photonelectron Angular Distribution). Ainsi le PECD s'exprime comme :

$$\text{PECD}(\epsilon, \theta) = \frac{I(\epsilon, +\theta) - I(\epsilon, \pi - \theta)}{\frac{1}{2}(I(\epsilon, +\theta) + I(\epsilon, \pi - \theta))} \quad (1.22)$$

On notera que le PECD, comme la section différentielle et les coefficients b_j , dépend paramétriquement de l'énergie $\epsilon = k^2/2$. Nous pouvons d'ailleurs définir un PECD moyen (noté $\overline{\text{PECD}}$) en faisant le rapport des nombres d'électrons émis dans les hémisphères avant et arrière

sur la moyenne de ces nombres soit :

$$\overline{\text{PECD}}(\epsilon) = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\epsilon, \theta) d\Omega_{\mathbf{k}} - \int_{\pi/2}^{\pi} I(\epsilon, \theta) d\Omega_{\mathbf{k}}}{\frac{1}{2} \left(\int_0^{\pi/2} I(\epsilon, \theta) d\Omega_{\mathbf{k}} + \int_{\pi/2}^{\pi} I(\epsilon, \theta) d\Omega_{\mathbf{k}} \right)} \quad (1.23)$$

En utilisant l'équation 1.19, nous obtenons alors une expression simplifiée :

$$\overline{\text{PECD}}(\epsilon) = \frac{2b_1(\epsilon)}{b_0(\epsilon)} \quad (1.24)$$

Cependant, il existe toujours des artefacts expérimentaux qui créent une asymétrie supplémentaire au PECD attendu : inhomogénéité du détecteur, mauvaise imagerie des photoélectrons, etc. Ainsi le PECD se mesure quantitativement en faisant la différence entre les distributions de photoélectrons émis lors de l'ionisation d'une molécule chirale par un laser polarisé circulairement à droite $I^{\{1\}}$ et à gauche $I^{\{-1\}}$. Le PECD est alors donné par la différence entre ces deux signaux :

$$\text{PECD}(\epsilon, \theta) = \frac{I^{\{1\}}(\epsilon, \theta) - I^{\{-1\}}(\epsilon, \theta)}{\frac{1}{2}(I^{\{1\}}(\epsilon, \theta) + I^{\{-1\}}(\epsilon, \theta))} \quad (1.25)$$

II. 2 Premières mesures expérimentales du PECD

La première expérience menée pour montrer l'asymétrie de PECD a été effectuée par Böwering *et al.* [Böwering 01] en utilisant du rayonnement synchrotron, près de 25 ans après la description théorique de Ritchie. Un photon VUV polarisé circulairement ionise un jet gazeux de bromocamphre énantiopur. Pour observer le PECD, deux détecteurs hémisphériques de 5° d'acceptance sont placés à 180° l'un de l'autre, un mesurant les électrons émis vers l'avant et l'autre ceux émis vers l'arrière. Ils ont mesuré une asymétrie de plus de 2%, qui s'inverse parfaitement en changeant d'énantiomère, prouvant ainsi expérimentalement la pertinence du PECD comme traceur chiral efficace, bien au-delà des signaux de CD usuel.

En 2003, Garcia *et al.* [Garcia 03] ont accès plus précisément à l'ensemble de la distribution angulaire des photoélectrons relative à l'ionisation du camphre à 9.2 eV. Turchini *et al.* [Turchini 04], arrivent à identifier le signe du PECD relatif à des photoélectrons issus de l'ionisation de différentes orbitales du méthyl-oxirane à 22 eV.

Ces premières mesures de PECD expérimental sont illustrées en figure 1.2. Dans chacune de ces mesures, nous observons une belle asymétrie par changement d'énantiomère, ce qui prouve que le PECD est un authentique effet chiral. De plus, les mesures de Turchini *et al.* montrent que le PECD a aussi une valeur spectroscopique puisqu'il dépend significativement de l'orbitale initiale de laquelle l'électron a été éjecté.

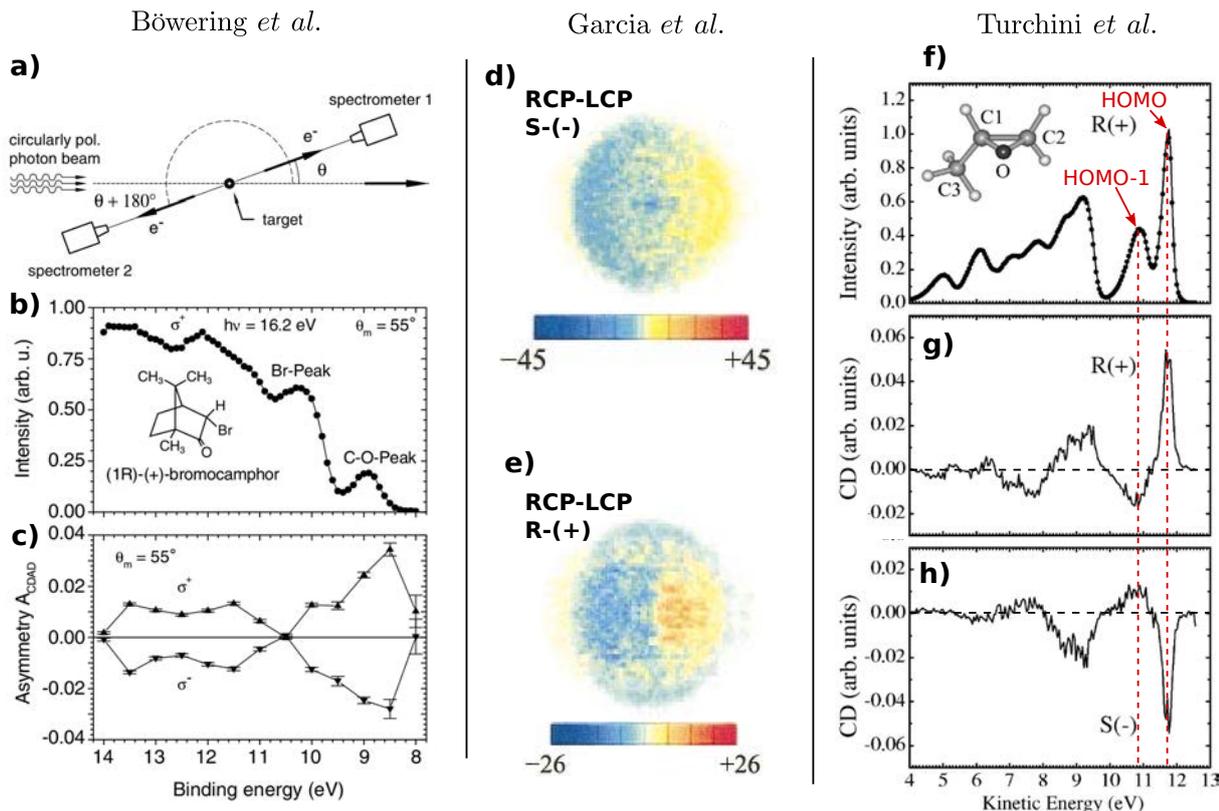


Figure 1.2 – Premières mesures de PECD expérimental. La colonne de gauche montre les résultats de Böwering et al., la colonne centrale ceux de Garcia et al. et celle de droite ceux de Turchini et al.. (a) Schéma de l'expérience qui mesure le PECD à travers deux spectromètres à 180° l'un de l'autre. (b) PES du bromocamphre à 16.2 eV et le PECD associé en (c), mesuré dans les deux énantiomères. (d) et (e) PECD résolu angulairement dans le camphore à 9.2 eV. (f) PES du méthyl-oxirane à 22 eV et (g),(h), mesures du PECD des deux énantiomères.

II. 3 Explication classique du PECD

Même si nous avons vu que le PECD émerge naturellement de la description quantique de la photoionisation, le PECD n'est a priori pas très intuitif : comme se fait-il que l'électron peut aller préférentiellement vers l'avant ou l'arrière ?

Il existe en mécanique plusieurs exemples de mouvement de rotation se transformant en un mouvement de translation : une hélice d'avion, la vis d'Archimède ramenant de l'eau en hauteur, un écrou tournant et s'avancant sur une vis ... Le PECD peut de façon similaire s'illustrer classiquement comme un électron tournant au sein de la molécule et ressentant le potentiel chiral de cette molécule. Le potentiel moléculaire est comme une hélice dans laquelle nous faisons tourner un électron guidé par le champ laser. Selon le sens de rotation du champ laser, et donc celui de l'électron, ce dernier va être poussé vers l'avant ou vers l'arrière par l'effet combiné de l'hélice moléculaire et de la rotation du champ laser. Nous illustrons cette image dans la figure 1.3.

Il faut d'ailleurs noter que si nous tournons chacune des hélices moléculaires de 180° , leur sens hélicoïdal reste inchangé et l'électron va alors dans le même sens. Cela montre donc que l'effet du PECD se moyenne sur les orientations moléculaires et que nous pouvons l'observer



Figure 1.3 – Illustration classique du PECD. L'électron est forcé par le champ laser à tourner dans le même sens. Selon l'orientation de l'hélice, i.e. selon l'énantiomère de la molécule, l'électron ira soit vers l'avant, soit vers l'arrière.

dans un gaz où les molécules sont orientées aléatoirement.

II. 4 Sensibilité du PECD

Les premières expériences de PECD ont montré que ce dernier dépendait fortement de l'orbitale moléculaire ionisée que nous sommes capables de résoudre dans le spectre de photoélectron. En effet, tout électron d'une orbitale moléculaire telle que $I_p < \hbar\omega$ est susceptible d'être ionisé par absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$. La conservation d'énergie totale implique que l'énergie du photoélectron est $\epsilon = \hbar\omega - I_p$. Les contributions des différentes orbitales moléculaires dans la PES apparaissent donc à des énergies ϵ comme des pics adjacents. Par exemple, lors de l'ionisation du méthyl-oxirane par Turchini *et al.*, on observe dans la figure 1.2 (f) que le pic centré autour de 11.5 eV correspond à l'ionisation de l'HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) tandis que le pic adjacent à 11 eV est associé à une dynamique ionisante à partir de l'HOMO-1. Considérant l'énantiomère (+), on note alors dans la figure 1.2 que le PECD associé à l'HOMO est positif tandis que celui de l'HOMO-1 est négatif. Nous avons expliqué le PECD de façon classique en expliquant que l'électron « s'enroule » autour de la molécule chirale et finit par aller vers l'avant ou l'arrière (voir figure 1.3). Toujours dans la veine d'une interprétation intuitive classique, on peut entendre que l'hélicité de la vis moléculaire ne dépend pas seulement du potentiel ionique, mais aussi de l'état lié initial dans lequel l'électron explore déjà la chiralité, partant ainsi imprimer le sens de rotation hélicoïdale à suivre dans la dynamique ionisante.

Après ces expériences pionnières, des études expérimentales ont montré que le PECD est extrêmement sensible à la forme isomérique des molécules ; ainsi le camphre et la fenchone, de même formule chimique $C_{10}H_{16}O$, ne se différencient que par le placement de deux groupes méthyles au sein du squelette moléculaire. Cependant, alors que les PES associées à l'ionisation à un photon de ces deux molécules sont très similaires (montrant principalement un décalage en énergie causé par la différence d' I_p), leurs PECD associés sont drastiquement différents pouvant

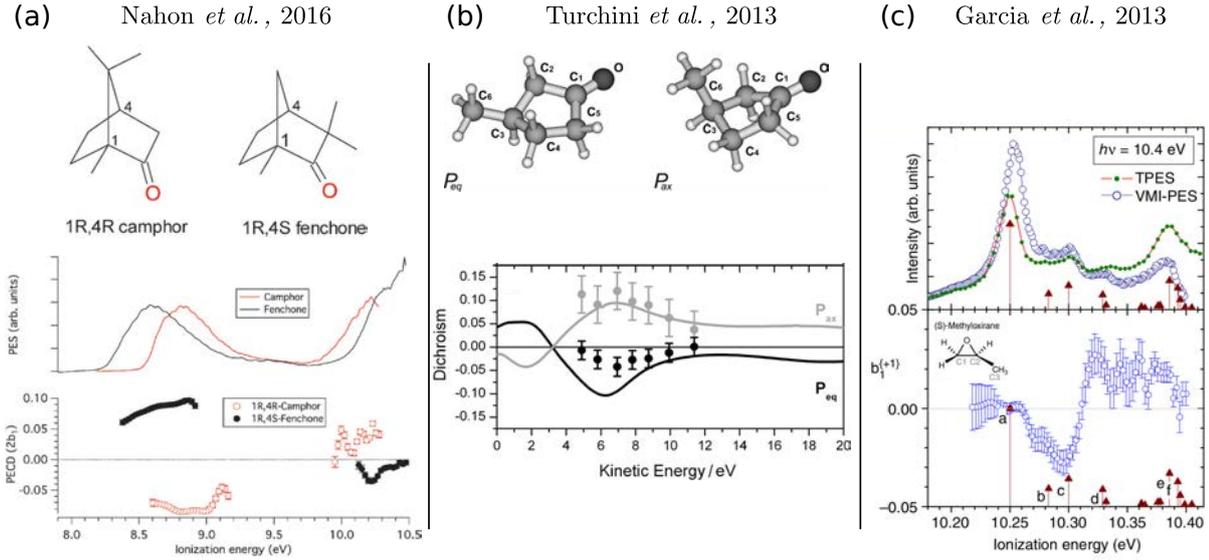


Figure 1.4 – Illustration de la sensibilité du PECD. (a) Nahon *et al.* ont observé des signes très différents du PECD pour du camphre et de la fenchone pourtant isomère de structure proche. (b) Turchini *et al.* ont montré un PECD différent pour deux conformères équatorial et axial différent. Enfin, en (c) Garcia *et al.* ont montré des PECD différents issus des états vibrationnelles du même état électronique. Les figures sont issues de [Nahon 16, Turchini 13, Garcia 13].

montrer des signes opposés, comme illustré en figure 1.4 (a).

Ici encore, on comprend que le potentiel chiral associé à deux isomères est assimilable à des hélices moléculaires différentes ; il n'en reste pas moins que la sensibilité du PECD au placement de deux groupes méthyles au sein de molécules aussi complexes que $C_{10}H_{16}O$ est surprenante.

De plus, le PECD est extrêmement différent entre deux conformères d'une même molécule. Ceci a été explicitement montré par Turchini *et al.* [Turchini 13] dans le cas des isomères axial et équatorial du (R)-3-méthylcyclopentanone, en considérant l'ionisation de la même orbitale HOMO dans les deux cas. Ces résultats, reportés en figure 1.4 (b), sont aisément conciliables avec notre entendement de l'origine classique du PECD que l'on comprend très sensible à la structure moléculaire.

Les exemples précédents sont particulièrement illustratifs de la supériorité du PECD sur l'observation usuelle des distributions de photoélectrons quant à l'obtention d'informations structurales. Il est connu depuis des dizaines d'années que la photoionisation permet d'accéder à de telles informations. Reprenant les bases du formalisme quantique de la section II. 1. a et considérant un électron ionisé très énergétique pour lequel l'état stationnaire de diffusion $\Psi_{\vec{k}}^-$ peut être assimilé à une onde plane $\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\vec{k}\vec{r}}$, on trouve en effet que la section efficace différentielle de photoionisation est :

$$\frac{d\sigma_{PI}(\epsilon, \Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = 4\pi^2 \frac{k\omega}{c} \frac{1}{(2\pi)^3} |\langle e^{i\vec{k}\vec{r}} | \vec{r} | \varphi_0 \rangle|^2 \quad (1.26)$$

sans prendre en compte pour l'instant de l'intégration relative à l'orientation aléatoire de la cible. Introduisant la transformée de Fourier de $\vec{r}|\varphi_0\rangle$, aussi appelé facteur de forme, on trouve alors que la section différentielle est directement proportionnelle au module carré du facteur de forme. En d'autres termes, la distribution angulaire de photoélectrons donne une

image directe de la fonction d'onde initiale après transformée inverse de la section et division par la coordonnée \vec{r} . Quand bien même nous pourrions observer une telle distribution dans le référentiel moléculaire (ou après alignement préalable de l'échantillon chiral), nous obtiendrions des informations quasiment insensibles aux notions d'isomérisme et de conformation sachant que les orbitales $|\varphi_0\rangle$ sont souvent identiques dans les différents isomères et conformères. De plus, si nous laissons le degré d'orientation moléculaire libre, nous obtiendrions la superposition des informations relatives à chaque orientation, superposition de laquelle il est impensable de retirer les caractéristiques $|\varphi_0\rangle$. À l'inverse, les observations répertoriées en figure 1.2 (f-h) montrent bien que le PECD permet d'accéder à l'orbitale moléculaire, que l'on peut de plus différencier selon l'isomère ou le conformère considéré. De façon importante, toutes ces informations survivent de plus à la moyenne effectuée sur les orientations aléatoires inhérentes à l'échantillon chiral non aligné. Clairement, le PECD est riche d'informations spectroscopiques que les méthodes usuelles d'observation ne peuvent fournir.

Finalement, au-delà des informations purement structurales, Garcia *et al.* [Garcia 13] ont récemment montré que le PECD est sensible à la dynamique vibrationnelle induite lors de la photoionisation (figure 1.4 (c)). Plus encore, ces chercheurs ont montré comment le PECD invalide l'approximation de Franck-Condon (FC), couramment utilisée en physique moléculaire qui consiste à découpler les dynamiques électroniques et vibrationnelles. En effet dans l'approximation FC, on fait l'hypothèse que la transition électronique est soudaine et se produit à la géométrie d'équilibre $\{\vec{R}_0\}$ de la molécule. La dynamique vibrationnelle se réduit alors au recouvrement de l'état vibrationnel (généralement fondamental) $\chi_0(\{\vec{R}\})$ de la molécule neutre et de l'état vibrationnel du cation $\chi_r^+(\{\vec{R}\})$ atteint après ionisation. Ainsi, dans l'approximation FC, la section différentielle de photoionisation s'écrit :

$$\frac{d\sigma_{PI}(\epsilon, \Omega_{\mathbf{k}})}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = 4\pi^2 \frac{k\omega}{c} \left| \langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \vec{r} \cdot \vec{E} | \varphi_0 \rangle \Big|_{\{\vec{R}_0\}} \right|^2 \cdot |\langle \chi_0 | \chi_r^+ \rangle|^2 \quad (1.27)$$

La dynamique vibrationnelle étant factorisée, il est clair selon 1.27 que le PECD doit être le même quelque soit l'état cationique χ_r^+ finalement atteint. Les mesures de Garcia *et al.* ont montré que ce n'est pas le cas, comme illustré dans la figure 1.4 (c). Les mesures invalident donc l'approximation de FC, et cela constitue une avancée majeure dans le sens où cette approximation n'avait été que très rarement invalidée, notamment dans le cas où une résonance de forme (ou éventuellement autoionisation) [Dehmer 79] était impliquée dans l'ionisation - nous comprenons dans ce dernier cas que l'approche de FC ne peut reproduire la variation de la position et des caractéristiques de la résonance en fonction de la structure moléculaire variant au sein de l'échantillon. Dans le cas de Garcia *et al.*, aucune résonance ne rentre en ligne de compte. Aussi, la dépendance du PECD en fonction de χ_r^+ souligne l'importance de la dynamique vibrationnelle sur la dynamique asymétrique d'éjection de l'électron (voir aussi [Powis 14]). Le corollaire de cette observation est que le PECD peut être utilisé pour observer la dynamique vibrationnelle dans les systèmes chiraux, ouvrant le champ de la femtochimie chirale cherchant à élucider les mécanismes fondamentaux de reconnaissance et réactivité chirales.

II. 5 PECD multiphotonique

Les mesures menées auprès de synchrotrons peuvent donc fournir des informations structurales précises au travers de l'observation du PECD, mais ce type d'expériences possède de sévères contraintes.

Tout d'abord, les synchrotrons ne sont pas facilement disponibles. Les temps de faisceaux s'organisent plusieurs mois à l'avance pour quelques jours d'expérience seulement. De plus, seuls quelques expériences, triées sur le volet sont acceptées. Globalement ceci réduit inévitablement la dynamique de recherche sur le PECD.

D'un point de vue plus fondamental, les synchrotrons ne disposent pas d'une très bonne résolution temporelle (~ 10 ps). Or nous avons vu que les expériences de Garcia *et al.* incitent à utiliser le PECD comme sonde de la dynamique nucléaire qui se produit à l'échelle femtoseconde. Plus encore le PECD est un phénomène fondamentalement dynamique : il est lié à la diffusion de l'électron dans le potentiel chiral. Il est alors sensible à la dynamique de l'électron se déroulant à l'échelle attoseconde.

Pour gagner en disponibilité et en résolution temporelle, la solution semble provenir des lasers femtosecondes. Ces lasers ont connu des progrès rapides depuis la fin des années 80 et se sont répandus dans de nombreux laboratoires. Ils sont capables de fournir un rayonnement polarisé linéairement, avec une durée d'impulsion typique de 25 fs capable de facilement ioniser les molécules. L'ajout d'une lame $\lambda/4$ permet de plus de facilement transformer la polarisation linéaire en circulaire et donc de rendre possible les mesures de PECD. La courte durée de l'impulsion est clairement un avantage : nous verrons en effet qu'une dynamique peut être initiée par une première impulsion, dite pompe, et sondée par une seconde, dite sonde, avec une résolution temporelle de quelques dizaines de femtosecondes.

Les lasers femtosecondes délivrent généralement des photons d'énergie comprise entre 1 et 2 eV. Des systèmes de conversion de fréquences permettent d'atteindre 6 eV ($\lambda \sim 200$ nm), à la limite de l'UV. À l'inverse, des systèmes d'amplification paramétrique optique (TOPAS) permettent d'atteindre l'infrarouge moyen ($\lambda \sim 3 \mu\text{m}$). Dans tous les cas, l'ionisation du système moléculaire neutre ne peut pas se produire par absorption d'un seul photon dont l'énergie $\hbar\omega$ est toujours inférieure au potentiel d'ionisation I_p compris entre 8 et 10 eV pour la majorité des molécules. L'ionisation ne survient alors que par l'absorption de n photons, avec n tel que $n\hbar\omega > I_p$, libérant un photoélectron d'énergie $\epsilon = n\hbar\omega - I_p$. On parle alors d'ionisation multiphotonique, comme schématisée dans la figure 1.5.

L'ionisation multiphotonique de l'HOMO, de potentiel d'ionisation $I_{p,1}$, avec un nombre n_1 de photons est généralement la plus probable (car la plus haute en énergie), et crée un photoélectron d'énergie :

$$\epsilon_1 = n_1\hbar\omega - I_{p,1} \quad (1.28)$$

Il est aussi possible de photoioniser une orbitale plus profonde (e.g. HOMO-1, de potentiel d'ionisation $I_{p,2}$) avec un nombre n_2 de photons créant des photoélectrons d'énergie $\epsilon_2 = n_2\hbar\omega - I_{p,2}$. Si le nombre de photons n_1 et n_2 sont les mêmes, la différence entre ϵ_1 et ϵ_2 donne directement l'écart énergétique entre l'HOMO et l'HOMO-1. Pour ces deux ionisations, il est aussi possible de passer par différentes résonances intermédiaires qui vont chacune modi-

fier sensiblement l'ionisation. Enfin, il est probable d'absorber n_{ATI} photons supplémentaires créant alors des pics supplémentaires au dessus du seuil (ATI pour Above Threshold Ionisation [Agostini 79]) d'énergie $\epsilon_{i,ATI} = \epsilon_i + n_{ATI}\hbar\omega$.

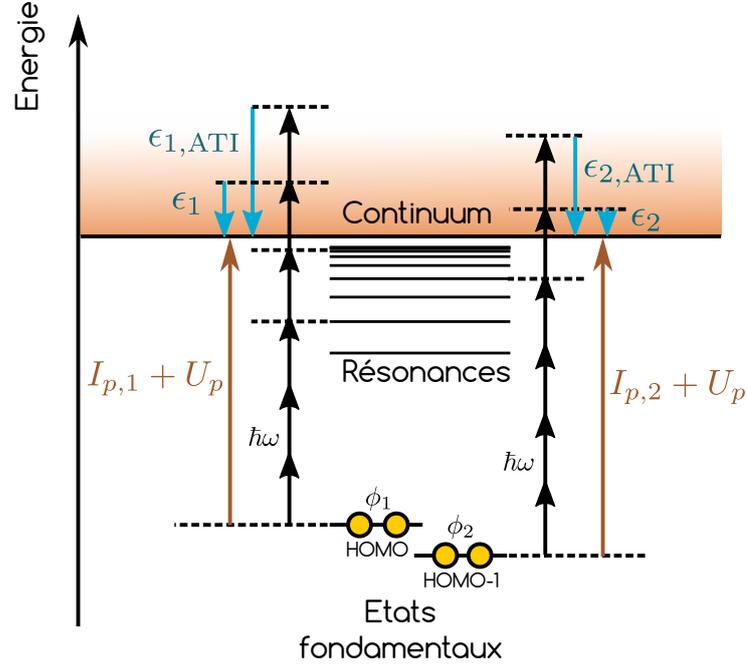


Figure 1.5 – Schéma de l'ionisation multiphotonique. En fonction de l'état initial, et du nombre de photons absorbés, différentes énergies cinétiques de photoélectrons sont possibles. Lors de l'ionisation multiphotonique, différentes résonances liées peuvent être peuplées. Enfin, des pics supplémentaires peuvent aussi apparaître issus de l'absorption d'un plus grand nombre que le nombre minimum de photons pour ioniser : ce sont les pics ATI.

L'ionisation multiphotonique est rendue possible par le fait que l'intensité des impulsions peut atteindre des valeurs élevées (de quelques unités à quelques dizaines de $10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$); en effet, alors que l'absorption d'un seul photon est proportionnelle à l'intensité du laser I , l'absorption simultanée à n photons est généralement proportionnelle à I^n .

Un système soumis à de tels champs voit ses niveaux énergétiques déplacés par effet Stark. Ce dernier provoque un décalage en énergie de U_p qui est l'énergie pondéromotrice du laser. U_p est assimilable à l'énergie qu'acquerrait un électron libre soumis à l'impulsion. Ainsi, l'énergie à dépasser pour ioniser le système n'est pas simplement I_p mais $I_p + U_p$. Aussi l'énergie cinétique du photoélectron résultant d'un processus multiphotonique d'ionisation à n photons est :

$$\epsilon = n\hbar\omega - (I_p + U_p) \quad (1.29)$$

L'analyse des spectres de photoélectrons résultant de l'ionisation multiphotonique est généralement plus compliquée que celles des spectres associés à la simple ionisation pour les raisons suivantes :

- (1) Si l'ionisation d'une orbitale (e.g. HOMO) est possible à n photons, l'ionisation d'orbitales internes à $(n + m)$ photons, est généralement possible aussi. Ces voies d'ionisation

supplémentaires apparaissent aussi dans le cas de photoionisation induite par un photon de grande énergie (rayonnement synchrotron). Cependant la largeur spectrale des lasers femtosecondes n'est pas aussi fine que celles des synchrotrons, si bien que les pics relatifs à diverses orbitales peuvent parfois se recouvrir, compliquant alors leur assignation. Par exemple, les états vibrationnels issus d'un même état électronique sont ainsi souvent trop proches en énergie pour être résolus.

- (2) Le chevauchement des pics est encore exacerbé par le processus d'ionisation au-dessus du seuil (ATI) dans lequel l'électron ionisé à n photons continue d'absorber séquentiellement des photons, produisant ainsi des pics de photoélectrons additionnels à plus haute énergie.
- (3) Lors du chemin d'ionisation à n photons, il est fort probable que l'étape intermédiaire à p photons, avec $p < n$, conduise à une condition de résonance avec un état lié du système. On parle alors d'ionisation multiphotonique amplifiée par résonance (REMPI pour Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization) et l'ionisation finale ne suit pas loi d'échelle en I^n . Aussi, il n'est pas rare que ces résonances soient près du seuil d'ionisation, ; leur déplacement énergétique est alors similaire à celui du seuil d'ionisation, si bien que l'énergie d'un photoélectron d'un tel processus résonant est $\epsilon = (n - p)\hbar\omega + E_p$ où E_p est l'énergie de la résonance intermédiaire (dite de Freeman [Freeman 87]). Il est alors bien difficile de discerner les chemins résonants et non-résonants dans le cas où n est grand. De plus, ces chemins, menant au même état final d'ionisation interfèrent. C'est d'ailleurs la base des expériences de contrôle cohérent (où $n = 2$ généralement) visant à observer la structure et la dynamique des systèmes-cibles [Shapiro 03].
- (4) Dans le cas de systèmes-cibles moléculaires, s'ajoutent aux degrés de liberté électroniques, les degrés de liberté nucléaires conduisant éventuellement à l'apparition de résonances vibrationnelles que la largeur spectrale de l'impulsion empêche de bien résoudre et de les distinguer des chemins électroniques standards. Une règle de propension, assimilable à l'approche FC, dicte que si l'état vibrationnel résonant est ν , alors l'état vibrationnel du cation finalement formé sera le même. Cette règle est basé sur la notion de transitions soudaines, que les expériences de Garcia *et al.*, pourtant relative à 1 photon ont malmené.

Heureusement, ces limites ne sont pas rédhibitoires. En effet, la faible résolution spectrale soulignée en (1) n'est pas souvent problématique pour les orbitales électroniques qui sont généralement plus espacées en énergie que la largeur de bande du laser. De plus, on peut éviter les problèmes (2) et (3) en travaillant à des intensités faibles qui nous permettent de mesurer presque exclusivement les électrons de l'HOMO tout en évitant des pics ATI supplémentaires.

Malgré ces quelques difficultés d'analyse, la plupart des expériences pompe-sonde visant à mesurer la dynamique de systèmes atomiques et moléculaires standards sont basées sur l'absorption multiphotonique inhérente aux lasers femtosecondes. De façon surprenante, il a fallu attendre les années 2010 pour que cette même technique soit appliquée aux molécules chirales.

De fait, ces premières expériences, que nous présenterons plus en avant, ont été effectuées dans un cadre statique, n'employant qu'une seule impulsion laser. Elles avaient pour but d'explorer la possibilité de décoder la chiralité au travers de l'asymétrie affectant la distribution de photoélectron produite par ionisation multiphotonique. On a vu en équation (1.16) que la distribution angulaire de photoélectron associée à l'ionisation à un photon est $I(\epsilon, \theta) = \sum_j^2 b_j(\epsilon) P_j(\cos \theta)$. En extrapolant cette formulation à l'ionisation par n photons, nous obtenons [Lehmann 13] :

$$I(\epsilon, \theta) = \sum_{j=0}^{2n} b_j(\epsilon) P_j(\cos(\theta)) \quad (1.30)$$

Cette distribution peut être décomposée comme la somme de contributions symétrique I_{sym} et antisymétrique I_{anti} par rapport à la direction de propagation de l'impulsion. Connaissant la symétrie des polynômes de Legendre, nous avons immédiatement :

$$\begin{cases} I_{sym}(\epsilon, \theta) = \sum_{j=0}^n b_{2j}(\epsilon) P_{2j}(\cos(\theta)) \\ I_{anti}(\epsilon, \theta) = \sum_{j=1}^n b_{2j-1}(\epsilon) P_{2j-1}(\cos(\theta)) \end{cases} \quad (1.31)$$

Nous noterons que I_{sym} est la distribution de photoélectrons moyenne, compensant l'asymétrie puisque résultante de la somme pondérée $\frac{1}{2}(I(\epsilon, \theta) + I(\epsilon, \pi - \theta))$. Dans le même esprit, nous comprenons que l'asymétrie I_{anti} correspond à $I(\epsilon, \theta) - I(\epsilon, \pi - \theta)$. De façon similaire à la définition du PECD à 1 photon défini en équation 1.25, le PECD multiphotonique résolu en angle et en énergie est :

$$\text{PECD}(\epsilon, \theta) = \frac{I_{anti}}{I_{sym}} \quad (1.32)$$

Nous pouvons aussi définir le PECD moyen à partir de la différence du nombre d'électrons entre les hémisphères avant et arrière. Suivant l'équation du PECD moyen ($\overline{\text{PECD}}(\epsilon)$ est décrit en équation (1.23)) et en intégrant selon l'angle θ , nous avons alors dans le cas multiphotonique [Lehmann 13] :

$$\overline{\text{PECD}}(\epsilon) = \frac{1}{b_0} \times \left(2b_1 - \frac{1}{2}b_3 + \frac{1}{4}b_5 + \dots \right) \quad (1.33)$$

Comme dans l'ionisation à 1 photon, les parties symétriques I_{sym} et antisymétriques I_{anti} peuvent être obtenues par les polarisations droite ($p = 1$) et gauche ($p = -1$).

II. 6 Détection du PECD multiphotonique par un imageur de vecteur vitesse VMI

Le détecteur le plus communément utilisé pour mesurer la distribution spatiale de photoélectrons est un spectromètre imageur de vecteurs vitesses, appelé plus communément VMI. Le VMI donne une résolution énergétique et angulaire de la distribution de photoélectrons (voir figure 1.6). Dans un VMI, le laser est focalisé au centre du détecteur où il intercepte un jet de molécule. Lors de cette interaction, des photoélectrons sont créés par ionisation. Leur distribution tridimensionnelle est projetée en deux dimensions sur un détecteur situé à distance L du

foyer grâce à des électrodes de focalisation sous haute tension. Une première électrode (repeller) a une tension répulsive V_{rep} et définit le rayon d'arrivée des électrons R en fonction de la distance foyer-détecteur et de l'énergie cinétique ϵ du photoélectron. La seconde électrode est une électrode d'imagerie permettant de focaliser les électrons sur l'écran, tandis qu'une dernière électrode est à la masse. Le détecteur est composé de galettes à microcanaux, amplifiant par un effet en cascade le nombre d'électrons incidents d'un facteur $\sim 10^5$. Ces électrons amplifiés vont ensuite interagir localement avec un écran de phosphore dont la fluorescence sera enregistrée par une caméra de grande gamme dynamique (≥ 12 bits). Ce système nous permet ainsi de mesurer une projection 2D de la distribution angulaire 3D de photoélectron (PAD).

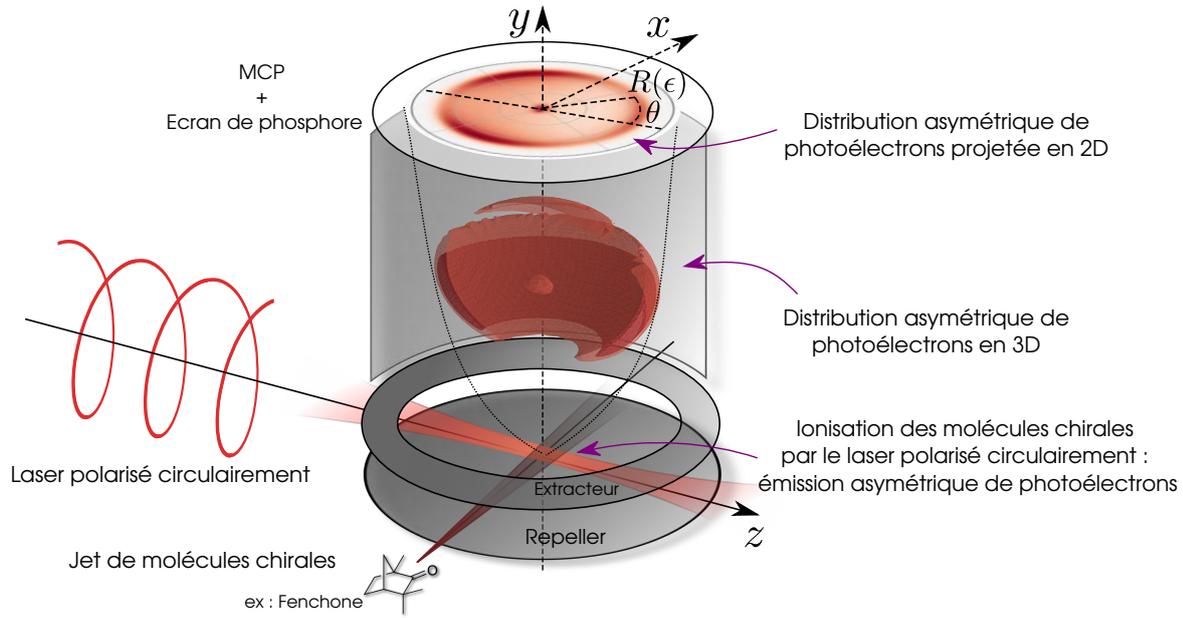


Figure 1.6 – Schéma du spectromètre imageur de vecteur vitesse (VMI). Le laser polarisé circulairement vient ioniser un jet de molécules chirales. Sous l'effet des hautes tensions du repeller, les photoélectrons créés sont projetés sur un écran où est mesurée la projection 2D de la distribution angulaire 3D de photoélectron (PAD).

II. 6. a Distribution énergétique dans un VMI

Lorsque les photoélectrons sont créés, sous l'effet du champ électrique V_{rep} , ils vont avoir un temps de vol moyen TOF pour arriver au détecteur dépendant de la longueur L du détecteur, de la tension appliquée V_{rep} et bien-sûr de la masse m et de la charge e de l'électron. :

$$TOF = L \sqrt{\frac{m}{2eV_{rep}}} \quad (1.34)$$

Durant leur temps de vol, les électrons subissent un étalement transverse. Cet étalement dépend de l'énergie cinétique initiale des photoélectrons. Nous pouvons donc lier le rayon R

d'arrivée des photoélectrons à leur énergie cinétique :

$$R(\epsilon) = TOF \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}} \quad (1.35)$$

Le lien entre rayon et énergie permet de remonter alors à la distribution énergétique des photoélectrons, donnant les énergies $I_{p,i}$ des différents états initiaux $|\phi_i\rangle$ et/ou le nombre de photons impliqués dans l'ionisation.

II. 6. b Distribution spatiale dans un VMI

Le VMI nous donne aussi des informations sur la distribution spatiale des photoélectrons. En figure 1.7, nous illustrons de manière qualitative quatre distributions différentes que nous observerons régulièrement : isotrope, anisotrope, asymétrique et une combinaison des trois.

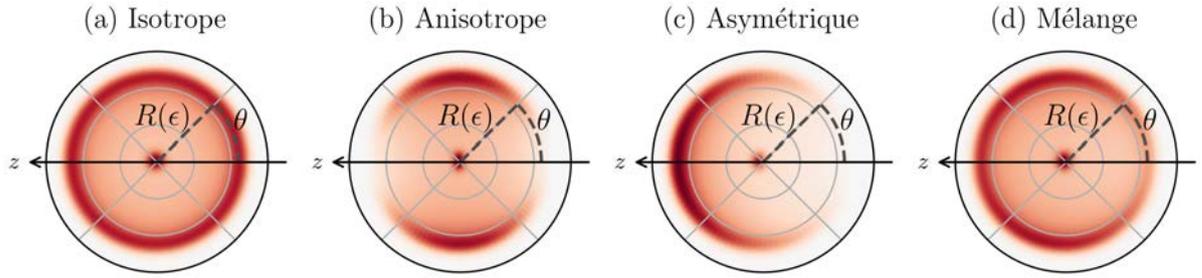


Figure 1.7 – Différentes distributions angulaires projetées.

Il est très rare d'observer une distribution parfaitement isotrope lors de l'ionisation d'un système atomique ou moléculaire. Une telle observation n'est possible que si l'état stationnaire de diffusion $\Psi_{\mathbf{k}'}^-$ atteint dans le continuum est lui-même isotrope. Or $\Psi_{\mathbf{k}'}^-$ est la somme des contributions sphériques (l, m) de poids généralement différents. Il existe cependant des cas particuliers. Par exemple, ionisant l'atome d'argon depuis son état fondamental de symétrie p par absorption d'un photon polarisé linéairement, on peuple les ondes partielles (s) et (d) du continuum selon les règles de sélection dipolaire électrique. Alors que le dipôle (p \rightarrow s) ne s'annule jamais, le dipôle (p \rightarrow d) vaut 0 pour une énergie de photon $\hbar\omega \sim 48$ eV (minimum de Cooper [Cooper 62]). À cette énergie précise, seule la contribution (p \rightarrow s) subsiste. L'état (s) étant parfaitement isotrope, la distribution des photoélectrons l'est également.

L'anisotropie verticale de la figure 1.7 (b) marque une éjection préférentielles des photoélectrons autour du plan de polarisation du champ excitateur. Elle indique simplement que les électrons suivent principalement la même dynamique induite par le champ, traduite par le terme d'interaction $\vec{r} \cdot \vec{E}$ qui est maximal lorsque l'angle formé entre les deux vecteurs (\vec{r}, \vec{E}) est nulle. Généralement l'anisotropie est d'autant plus marquée que le nombre de photons absorbés pour ioniser est grand. Cela se comprend par le fait qu'à un photon, le terme d'interaction se traduit dans l'expression de la section efficace par : $\langle \Psi_{\mathbf{k}'}^- | \vec{r} \cdot \vec{E} | \varphi_0 \rangle$. Cependant, dans l'ionisation multiphotonique, nous passons par une succession d'étapes intermédiaires $|\varphi_i\rangle$ (voir figure 1.5) et le dipôle s'exprime alors comme : $\langle \Psi_{\mathbf{k}'}^- | \vec{r} \cdot \vec{E} | \varphi_{n-1} \rangle \langle \varphi_{n-1} | \vec{r} \cdot \vec{E} | \varphi_{n-2} \rangle \dots \langle \varphi_1 | \vec{r} \cdot \vec{E} | \varphi_0 \rangle$. La sélection des dipôles s'alignant avec \vec{E} est répétée n fois dans le dernier cas, conduisant à une anisotropie

plus forte.

La distribution asymétrique avant/arrière selon l'axe de propagation de la lumière présentée en figure 1.7 (c) apparaît dans le cas d'ionisation de molécules chirales, comme nous l'avons expliqué dans le cas d'une ionisation en un ou plusieurs photons polarisés circulairement.

En règle générale, une ionisation d'une molécule chirale conduit à une distribution de photo-électrons qui est une combinaison de ces trois premières distributions. Nous rappelons qu'il faut être à même de séparer ces différentes contributions, de façon à remonter aux parties symétriques et antisymétriques dans le PECD résolu angulairement.

II. 6. c Mesures du PECD par le VMI

Nous présentons en figure 1.8 un exemple schématique de mesure de PECD par VMI. Nous ionisons l'énantiomère (+) d'une molécule par une lumière polarisée circulairement gauche (LCP). Ceci nous donne une première projection de la section différentielle $I^{\{1\}}(\epsilon, \theta)$ sur l'écran de détection du VMI. Nous observons une asymétrie avant/arrière selon l'axe de propagation de la lumière défini par le vecteur k : nous avons plus de signal vers les k positifs.

Nous enregistrons une deuxième image en ionisant le même énantiomère (+) avec cette fois une lumière polarisée circulairement droite (RCP). Ceci nous donne une image projetée $I_{proj}^{\{-1\}}(\epsilon, \theta)$. Cette fois-ci, nous observons que l'asymétrie avant/arrière est inversée par rapport à $I_{proj}^{\{+1\}}(\epsilon, \theta)$. Nous pouvons alors extraire le signal de PECD projeté sur l'écran du VMI :

$$\text{PECD}_{proj}(\epsilon, \theta) = 2 \frac{I_{proj}^{\{+1\}}(\epsilon, +\theta) - I_{proj}^{\{-1\}}(\epsilon, \pi - \theta)}{I_{proj}^{\{+1\}}(\epsilon, +\theta) + I_{proj}^{\{-1\}}(\epsilon, \pi - \theta)} \quad (1.36)$$

La relation entre les données projetées I_{proj} et les données tridimensionnelles I s'entend mieux si on introduit le moment \vec{p} tel que $\epsilon = p^2/2$. On utilise alors la symétrie azimutale de notre problème autour de l'axe z parallèle à \vec{k} - résultante de l'orientation aléatoire des molécules et de la polarisation circulaire - pour définir selon le schéma 1.6 la coordonnée radiale de moment $p_R = \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$ et la coordonnée longitudinale p_z . En supposant que la projection s'effectue selon l'axe x , nous avons alors :

$$I_{proj}(\epsilon, \theta) = I_{proj}(p_y, p_z) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(p_R, p_z) dp_x \quad (1.37)$$

Sachant que I et donc aussi le PECD, obéissent à la symétrie de révolution autour de z , l'intégrale précédente n'est alors rien d'autre qu'une transformée d'Abel ; on a

$$I_{proj}(\epsilon, \theta) = I_{proj}(p_y, p_z) = 2 \int_0^{+\infty} \frac{I(p_R, p_z) p_R}{\sqrt{p_R^2 - p_y^2}} dp_R \quad (1.38)$$

La section différentielle $I(p_R, p_z) = I(\epsilon, \theta)$ est extraite des données projetées par transformée d'Abel inverse. Dans la pratique, nous utilisons un algorithme développé par Baptiste Fabre du CELIA, inspiré de l'algorithme pBasex proposé par Garcia *et al.* [Garcia 04]. Cet algorithme permet de retrouver les coefficients $b_i(\epsilon)$ construisant I selon l'équation (1.30).

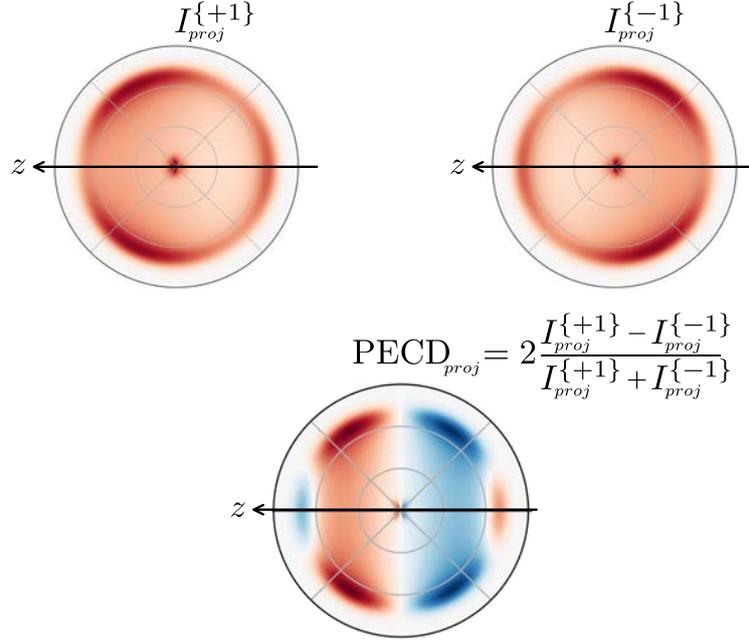


Figure 1.8 – Principe de mesure du PECD. En haut à gauche, nous simulons une première distribution de photoélectrons issu de l’ionisation d’un énantiomère avec une impulsion polarisé circulairement droite. En haut à droite, nous simulons la distribution de photoélectron du même énantiomère avec une impulsion circulaire gauche. En bas, la différence divisée par la moyenne des deux donne le PECD projeté sur l’écran de détection du VMI.

En rentrant plus dans le détail, ces coefficients sont développés sur une base de gaussiennes $g_r(\epsilon) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\sigma}} e^{(\epsilon-\epsilon_0)^2/(2\sigma^2)}$:

$$b_i(\epsilon) = \sum_{r=0}^{r_{max}} c_{r,i} g_r(\epsilon) \quad (1.39)$$

où r représente l’indice de discrétisation de la grille en énergie $\epsilon(R)$ dépendante du rayon d’arrivée R des photoélectrons.

Nous avons alors :

$$I(\epsilon, \theta) = I(p_R, p_z) = \sum_{i=0}^{2n} b_i(\epsilon) P_i(\cos(\theta)) \quad (1.40)$$

$$= \sum_{r=0}^{r_{max}} \sum_{i=0}^{2n} c_{r,i} g_r(\epsilon) P_i(\cos(\theta)) \quad (1.41)$$

En introduisant la fonction $f_{r,i}(\epsilon, \theta) = f_{r,i}(p_R, p_z) = g_r(\epsilon) P_i(\cos(\theta))$, nous avons alors après projection sur l’écran de détection :

$$I_{proj}(\epsilon, \theta) = I_{proj}(p_y, p_z) = \sum_{r=0}^{r_{max}} \sum_{i=0}^{2n} c_{r,i} \int_{-\infty}^{+\infty} f_{r,i}(p_R, p_z) dp_x \quad (1.42)$$

Connaissant $f_{r,i}(p_R, p_z)$, il est facile de calculer leurs projections $f_{r,i,proj}(p_y, p_z) =$

$\int_{-\infty}^{+\infty} f_{r,i}(p_R, p_z) dp_x$ pour obtenir les coefficients $c_{r,i}$ selon :

$$c_{r,i} = \langle f_{r,i,proj} | I_{proj}(\epsilon, \theta) \rangle_{p_y, p_z} \quad (1.43)$$

Les coefficients $b_i(\epsilon)$ bâtissant $I(\epsilon, \theta)$ dans la base des polynômes de Legendre sont alors calculés selon l'équation 1.39.

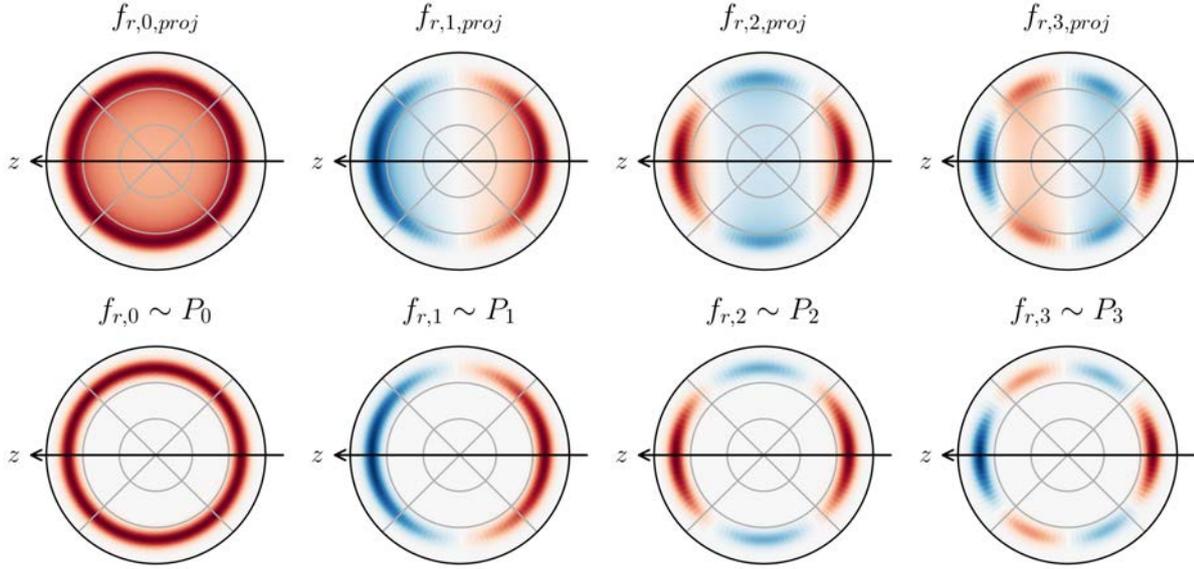


Figure 1.9 – Fonctions de base $f_{r,i}(\epsilon, \theta)$ avec r fixé et $i \in \{0, 1, 2, 3\}$ et leurs projections $f_{r,i,proj}(\epsilon, \theta)$ sur l'écran de détection, utilisés pour la reconstruction des distributions angulaires de photoélectrons. Les distributions $f_{r,i}$ pour i pair sont symétriques par rapport à la direction du laser, tandis que les fonctions $f_{r,i}$ pour i impair sont antisymétriques. Lors de la projection les photoélectrons de hautes énergies viennent se superposer sur ceux d'énergies inférieures.

Nous reportons dans la figure 1.9 les fonctions de base $f_{r,i}(p_R, p_z) = f_{r,i}(\epsilon, \theta)$ ainsi que leurs projections $f_{r,i,proj}(p_y, p_z) = f_{r,i,proj}(\epsilon, \theta)$ pour r fixé et $i \in \{0, 1, 2, 3\}$. r étant fixé, les fonctions $f_{r,i}$ et $f_{r,i,proj}$ sont alors directement comparables aux polynômes de Legendre $P_i(\cos(\theta))$ et à leurs projections respectives. Comme attendu, le centre des distributions se remplit lors de la projection des sphères $f_{r,i}$ sur l'écran de détection (p_x, p_y) . Si on considère la largeur σ des gaussiennes utilisées dans la reconstruction, ou de façon équivalente, une distribution d'électrons incluant différentes composantes énergétiques, on constate que les distributions d'électrons énergétiques viennent se superposer à celles relatives aux électrons de plus basses énergies lors de la projection. Mais notre procédure de reconstruction des distributions tridimensionnelles $I(\epsilon, \theta)$, précédemment explicitée, permet de bien les séparer. Un exemple de reconstruction par ajustement sur les coefficients $b_i(\epsilon)$ est illustré dans la figure 1.10. Notre signal initial est ici une simulation d'une image expérimentale. Le signal projeté initial présente une distribution complexe avec trois composantes énergétiques différentes qui augmente avec le rayon : une de faible énergie au centre de rayon r_0 et deux anneaux de rayons différents r_1 et r_2 ayant chacun des distributions spatiales différentes. L'algorithme permet de décomposer ce signal complexe sur la base des polynômes de Legendre P_i à chaque rayon r_i . Il met par exemple notamment en avant que le coefficient b_3 est nul pour l'anneau intermédiaire de rayon r_1 , alors qu'il est important

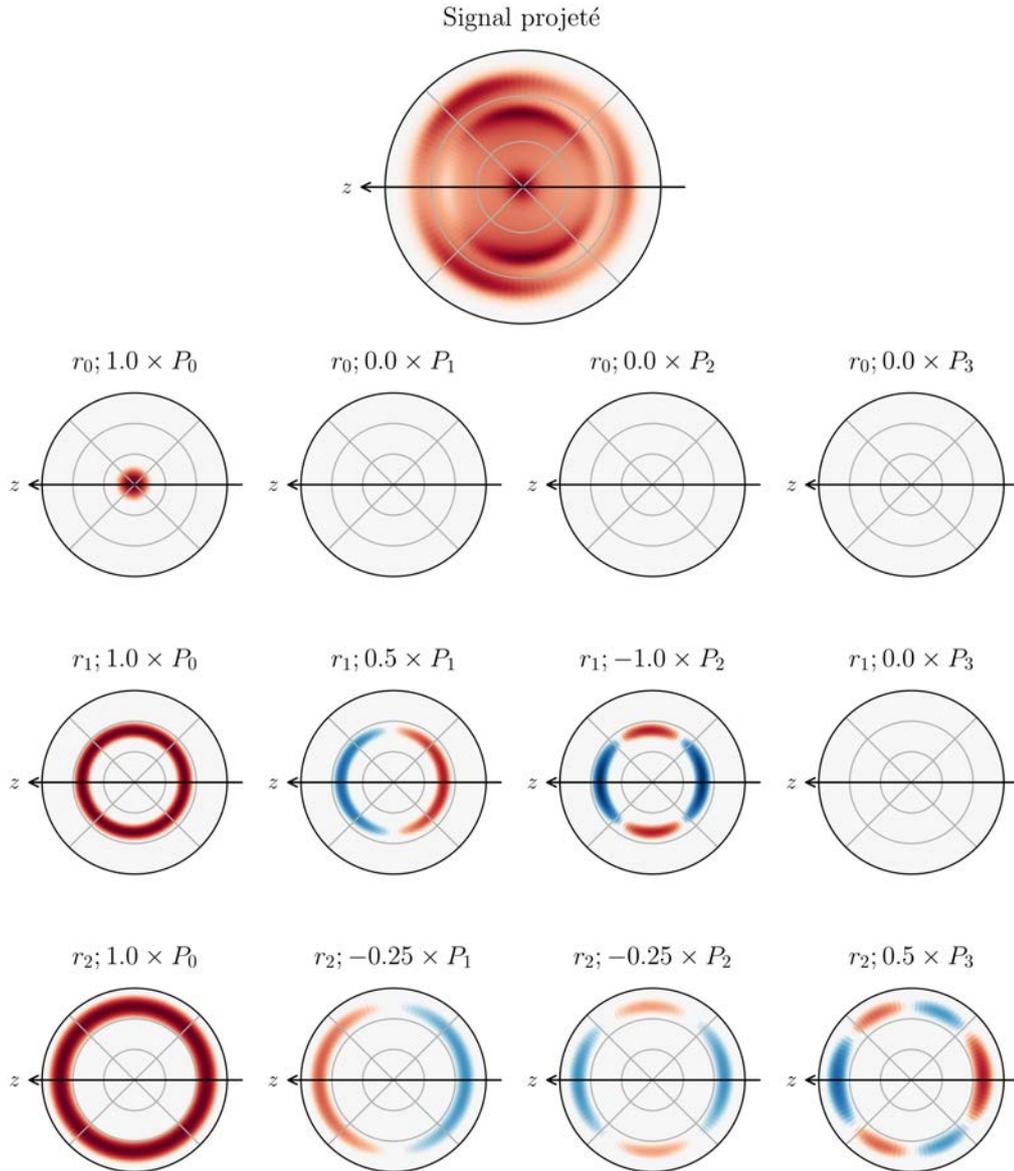


Figure 1.10 – Décomposition d’une image simulée, résultante de la projection de la distribution 3D de photoélectron sur l’écran de détection. À une énergie donnée, nous remontons à la distribution 3D en calculant les coefficients $b_i(\epsilon)$ la définissant (voir équations (1.30) et (1.39)).

pour l’anneau r_2 . De plus, la composante centrale r_0 ne présente qu’un b_0 . Cet exemple illustre bien que cet algorithme extrait les coefficients b_i pour chaque composante énergétique du signal, et permet de remonter au PECD de chaque énergie de photoélectron.

Règle de symétrie du PECD Le PECD est obtenu usuellement en mesurant la différence des deux distributions de photoélectrons issus de l’ionisation d’un énantiomère par un laser RCP et LCP, respectivement.

Nous pouvons aussi mesurer le PECD à polarisation laser fixe mais en changeant l’énantiomère. En effet par symétrie du problème, il est équivalent de changer la polarisation du laser ou l’hélicité de la molécule, comme nous le présentons en figure 1.11. Cette règle de symétrie provient

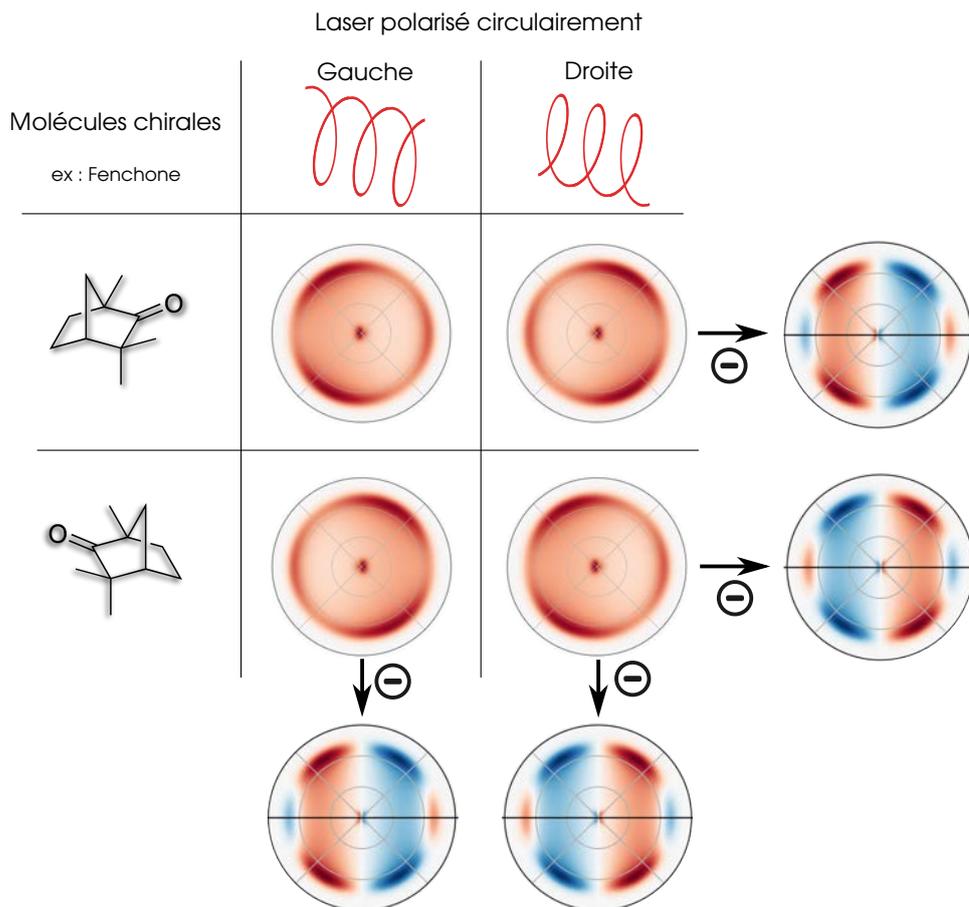


Figure 1.11 – Dépendance du PECD en fonction de l'hélicité du champ laser ou celle de l'énantiomère. Il est équivalent de changer d'énantiomère ou de changer de polarisation pour mesurer le même PECD projeté sur l'écran de détection du VMI.

de celle des coefficients impairs $b_i^{\{p\}}(\epsilon)$ des polynômes de Legendre. Elle est d'ailleurs commune à toute mesure chirale (CD, pouvoir rotatoire, ...). Changer l'énantiomère pour mesurer le PECD permet de s'abstraire des artefacts de polarisation.

II. 7 Premières observations expérimentales du PECD multiphotonique

Les premières mesures de PECD multiphotonique ont été réalisées par Lux *et al.* [Lux 12] et Lehmann *et al.* [Lehmann 13] avec un laser femtoseconde Ti:Sa.

Lux *et al.* ont mesuré un PECD dans la fenchone et la camphre en utilisant des impulsions de 25 fs à 400 nm (après doublement de la fréquence initiale du laser Ti:Sa). L'intensité des impulsions après focalisation est environ $5 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$. Les données expérimentales sont montrées en figure 1.12 (a) pour la fenchone et (b) pour le camphre. Ils obtiennent dans ces conditions le PECD de la fenchone qui montre essentiellement une simple asymétrie/avant arrière, sans nœuds particuliers dans la distribution. Cette distribution est très similaire à celle observée usuellement par ionisation en 1 photon. Nous notons par ailleurs que le PECD multiphotonique obtenu est aussi d'amplitude similaire à celui observé par l'absorption d'un seul photon d'éner-

gie à 3 photons à 400 nm ($\sim 10\%$) pour ioniser ces molécules de potentiels d'ionisation très similaires.

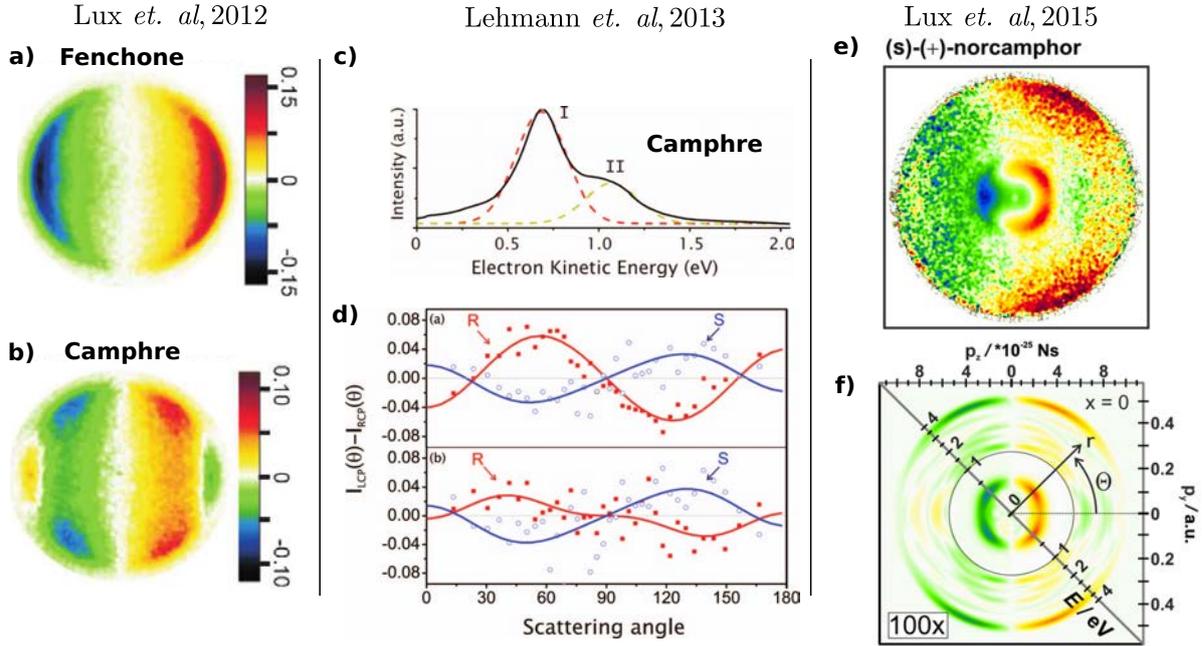


Figure 1.12 – PECD multiphotoniques résolues angulairement par Lux *et al.* [Lux 12, Lux 15] et par Lehmann *et al.* [Lehmann 13]. En (a), nous présentons le PECD obtenu pour la fenchone et en (b) celui du camphre à 400 nm. En (c), la PES du camphre à 380 nm montrant deux pics I et II, avec leurs PECD respectifs en fonction de l'angle d'éjection en (d). En (e) la distribution de photoélectrons issu du norcamphor avec notamment un second pic ATI présentant du PECD, qui devient d'autant plus net après transformation d'Abel en (f).

Cependant le camphre, qui est un isomère de la fenchone avec une structure relativement proche montre un PECD radicalement différent avec de nombreux nœuds (figure 1.12 (b)). Le PECD multiphotonique est donc à même de mettre en exergue les effets d'isomérisation moléculaire, de façon encore plus claire que le PECD résultant de la simple photoionisation puisque présentant des distributions angulaires fortement différentes selon l'isomère considéré. Sachant que l'absorption à 3 photons conduit à une asymétrie composée de b_1 , b_3 et b_5 (voir équation (1.30)), on en déduit immédiatement, sans analyse supplémentaire, que la fenchone est caractérisée par un b_1 très significatif, alors que b_3 et b_5 sont faibles, tandis que l'asymétrie relative au camphre est beaucoup plus anisotrope (essentiellement un mélange de b_1 et b_3). Cette observation aurait été évidemment impossible sans la résolution angulaire du spectromètre VMI.

Lehmann *et al.* considèrent l'ionisation du camphre induite par une impulsion à 380 nm, de 150 fs de durée et d'une intensité au foyer de $2 \times 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$. La PES, montrée en figure 1.12 (c), présente deux pics. En utilisant le principe de conservation d'énergie relatif à l'absorption et des données spectroscopiques, Lehmann *et al.* attribuent le second pic (II) à la simple absorption à 3 photons à partir de l'HOMO, tandis que le premier pic (I) implique un photoélectron laissant l'ion dans un état vibrationnel. Leurs PECD respectifs résolus en angle sont montrés en figure 1.12 (d). Ils sont sensiblement différents, étant maximum à des angles distincts avec des amplitudes différentes.

Finalement, Lux *et al.* [Lux 15] ont en plus montré qu'un PECD significatif était obser-

vable dans les pics ATI. La figure 1.12(e) présente le PECD brut issu de la photoionisation du norcamphre dans des conditions expérimentales relativement similaires à leur étude initiale [Lux 12]. Si un minimum de 3 photons leur est nécessaire pour ioniser, ils observent un pic de photoélectrons de plus grande énergie issu de l'absorption de 4 photons. Après inversion d'Abel exposée en figure 1.12 (f), ils observent clairement deux anneaux de PECD issus de l'absorption à 3 et 4 photons possédant des distributions spatiales différentes. Ils ont ainsi montré que le PECD s'étend aux anneaux de pics ATI.

II. 8 Régime d'ionisation et universalité du PECD

Diverses expériences menées sur différents systèmes, ont donc montré que le PECD, initialement prédit et mesuré en simple photoionisation, s'étend au régime multiphotonique et persiste dans le premier pic d'ionisation au-dessus du seuil (ATI). Alors que la simple photoionisation est un processus de premier ordre dans lequel l'intensité du champ importe peu, l'ionisation multiphotonique (incluant l'ATI) est un processus d'ordre supérieur dans lequel l'intensité du champ est importante, pouvant d'ailleurs significativement changer les contributions relatives des chemins résonants (REMPI) et non résonant (ATI). Beaulieu *et al.* ont alors entrepris une étude exhaustive de l'évolution du PECD en fonction de l'intensité laser [Beaulieu 16b], prenant la molécule de fenchone comme prototype. La gamme d'intensité considérée englobe l'ionisation par effet tunnel, aussi appelée ionisation en champ fort. La distinction entre ces régimes d'intensité est schématisée sur la figure 1.13.

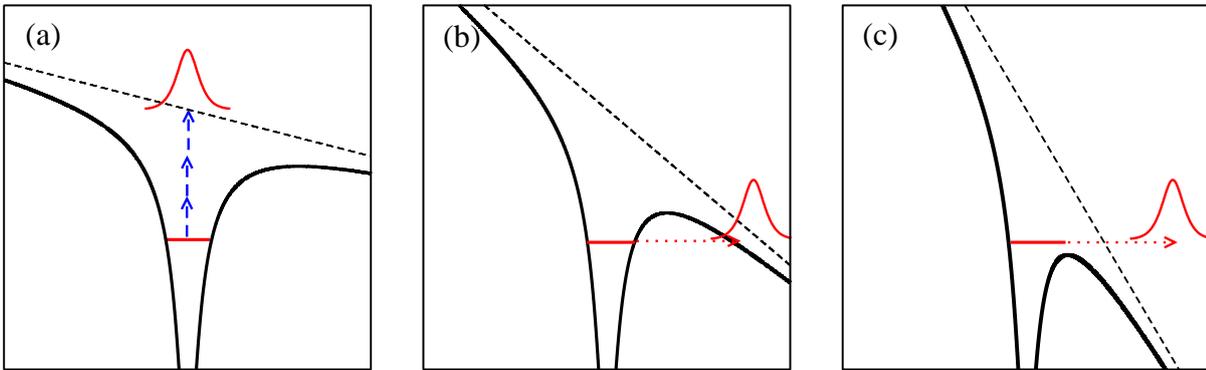


Figure 1.13 – Trois différents mécanismes d'ionisation. En (a), ionisation multiphotonique suite à l'absorption de plusieurs photons. (b) Ionisation tunnel suite à un abaissement plus important de la barrière. (c) Ionisation par suppression de barrière.

L'hamiltonien total décrivant l'interaction laser-matière s'écrit : $H = T + V_c + \vec{r} \cdot \vec{E}(t)$ où T est l'énergie cinétique, V_c le potentiel ionique ressenti par l'électron et $\vec{r} \cdot \vec{E}(t)$ est le terme d'interaction. L'électron, initialement piégé dans une orbitale d'énergie ϵ_0 , est donc soumis au potentiel total $V_c + \vec{r} \cdot \vec{E}(t)$, représentée dans la figure 1.13 dans le cas d'une interaction monodimensionnelle par simplicité. Dans un régime quasi-statique, valable pour autant que la période de l'impulsion soit bien plus longue que la période d'oscillation électrique initiale, on comprend alors que le terme d'interaction $\vec{r} \cdot \vec{E}(t) = \vec{x} \cdot \vec{E}(t)$ abaisse significativement la barrière coulombienne vers les $x > 0$ dès lors, et d'autant plus, que le champ E est (instantanément)

grand : si l'intensité de l'impulsion est modérée, l'abaissement de la barrière est faible et l'électron n'a d'autre choix que d'absorber n photons afin de se libérer du potentiel total. C'est le régime d'ionisation multiphotonique. L'abaissement de la barrière devient de plus en plus important à mesure que l'on augmente l'intensité de l'impulsion. Le haut de la barrière se rapproche alors de l'énergie électronique initiale ϵ_0 , et l'électron peut facilement se libérer de l'attraction de cœur ionique en traversant la barrière de faible largeur. Nous passons alors dans le régime d'ionisation tunnel. Augmentant encore plus l'intensité de l'impulsion, la barrière est tellement abaissée que son maximum se retrouve au-dessous de ϵ_0 . L'électron est spontanément ionisé, on parle alors d'ionisation par suppression de barrière.

La distinction entre ces régimes d'ionisation se fait également en utilisant le paramètre de Keldysh [Keldysh 65]. Ce paramètre s'obtient en comparant le temps passé par l'électron dans la barrière tunnel par rapport à la période d'oscillation du laser. Pour trouver le temps passé par l'électron dans la barrière tunnel, nous devons d'abord calculer sa longueur ainsi que la vitesse de l'électron.

La longueur l de la barrière tunnel s'estime en calculant le travail W de la force électromagnétique $F = eE$ (où E est le champ électrique et e la charge de l'électron) sur la longueur l de la barrière : $W = l \cdot eE$. Pour ioniser, ce travail doit être au moins égal à l'énergie d'ionisation I_p . Nous avons alors $W = I_p$, ce qui donne alors la longueur de la barrière par la relation : $l \cdot eE = I_p$

La vitesse moyenne de l'électron dans la barrière est simplement donnée par la conservation d'énergie de l'électron qui convertit son énergie cinétique $\frac{1}{2}mv^2$ en énergie potentielle I_p qui permet de s'échapper de son puits de profondeur $-I_p$. Ainsi, sa vitesse v est simplement donnée par la relation de conservation d'énergie : $\frac{1}{2}mv^2 = I_p$.

En connaissant la longueur de la barrière et la vitesse de l'électron dans la barrière, le temps typique de l'électron passé dans la barrière est alors $t_{io} = l/v = \frac{\sqrt{2m_e I_p}}{eE}$.

Cependant, ce temps a été trouvé dans un régime statique alors que le champ électrique oscille dans le temps. En comparant ce temps t_{io} à la période T_0 du laser (ou sa pulsation $\omega \propto 1/T_0$), on peut remonter au paramètre adimensionnel de Keldysh $\gamma = (\omega \times t_{io}) \propto (t_{io}/T_0)$, nous avons :

$$\gamma = \frac{\omega \sqrt{2m_e I_p}}{eE} \quad (1.44)$$

où ω et E sont la pulsation et la valeur maximale du champ laser, $I_p = \epsilon_0$ le potentiel d'ionisation, m_e et e sont la masse et la charge de l'électron respectivement.

Dans le cas d'un champ laser peu intense, la longueur de barrière est trop grande et l'électron n'a pas le temps de s'échapper durant la demi-période d'oscillation du laser. Ainsi dans un champ laser peu intense, $\gamma \gg 1$ l'ionisation sera préférentiellement multiphotonique. Avec un champ laser très intense (grand E), $\gamma \sim 1$, la longueur de barrière est suffisamment petite, et l'électron aura le temps de s'échapper durant la demi-période d'oscillation du laser : nous sommes donc dans le cas d'une ionisation tunnel. Le paramètre de Keldysh dépend aussi de la pulsation du laser ω : dans l'UV, le régime d'ionisation sera plutôt multiphotonique, alors que dans l'IR, le régime d'ionisation sera plutôt celui du champ fort. Le régime de suppression de barrière n'est

également atteint que pour des intensités très importantes (typiquement $> 1 \times 10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$) que nous ne considérons pas dans ce travail.

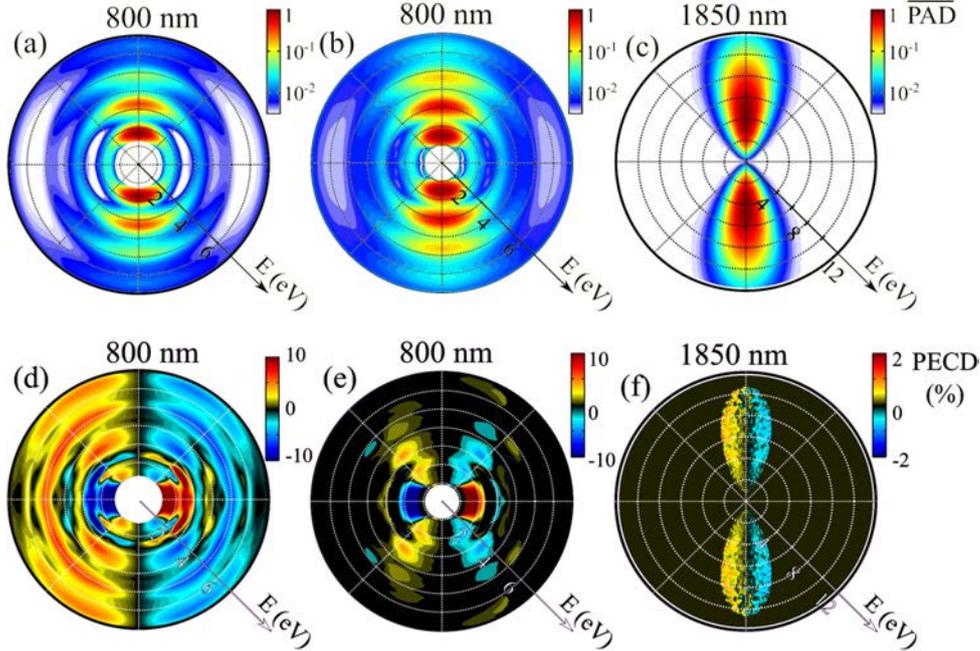


Figure 1.14 – Dépendance du PECD en fonction du paramètre de Keldysh. Nous présentons ici des résultats de photoionisation de la (+)-fenchone du régime multiphotonique jusqu’au régime tunnel. (a) Spectre de photoélectrons et (d) PECD associé à $\lambda = 800 \text{ nm}$ et $I = 9 \times 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$ [$\gamma \sim 2.2$]. (b) Spectre de photoélectrons et (e) PECD associé à $\lambda = 800 \text{ nm}$ et $I \sim 1.2 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ [$\gamma \sim 1.9$]. (c) Spectre de photoélectrons et (f) PECD associé à $\lambda = 1850 \text{ nm}$ à $I \sim 4 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ [$\gamma \sim 0.6$]. L’axe de propagation de la lumière est horizontal et le rayon d’énergie s’étend de 0 à 7 eV dans (a), (b), (d), (e) et va de 0 à 12 eV dans (c) et (f). La figure est tirée de [Beaulieu 16b].

Les figures 1.14 (a,b; d,e) incluent les résultats de Beaulieu *et al.* relatifs à des impulsions avec $\lambda = 800 \text{ nm}$ et $I = 0.9$ et $1.3 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$. Ces impulsions correspondent à des paramètres de Keldysh $\gamma = 2.2$ et 1.9, respectivement, caractéristiques du régime multiphotoniques mais approchant du champ fort. Les distributions de photoélectrons projetées présentent des successions de pics associées au processus ATI de grande énergie depuis l’état fondamental de la fenchone. Nous remarquons que ces pics se rapprochent du centre de la distribution lorsque l’intensité augmente, signant l’effet pondéromoteur de l’impulsion (voir figure 1.14 (a) et (b)). On remarque alors que le PECD subsiste dans ces pics de grande énergie, avec une amplitude faiblement décroissante pour $I = 0.9 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$. À mesure que I augmente, la valeur du PECD global diminue, et ce d’autant plus que l’énergie du photoélectron est importante. Ceci se comprend par le fait qu’un électron de grande énergie est moins sensible au potentiel ionique moléculaire qui régit l’effet d’asymétrie attendu, l’effet de champ dominant alors plutôt dans le potentiel total ressenti par l’électron. Utilisant l’amplification paramétrique (TOPAS) pour convertir les impulsions à $\lambda = 800 \text{ nm}$ en impulsions de 1850 nm, avec $I = 4 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$, Beaulieu *et al.* entrent dans le régime d’ionisation tunnel ($\gamma = 0.6$) où ils montrent que le PECD existe encore (voir figure 1.14 (f)). La distribution de photoélectrons est typique du régime de champ fort avec deux lobes concentrés autour du plan de polarisation et symétriques par rapport à la direction de propagation du laser. Le PECD observé est certes plus faible que le PECD

multiphotonique mais reste tout de même significatif ($\sim 2\%$). Le résultat était complètement inattendu dans le sens où toutes les observables inhérentes à l'interaction en champ fort sont usuellement décrites, tant aux niveaux qualitatif que quantitatif, en employant l'approximation de champ fort (SFA pour Strong-Field Approximation [Corkum 93, Paulus 94, Salières 01]), qui néglige complètement le potentiel ionique et réduit la dynamique électronique à la seule action du champ. Dans ce cadre, il est clair que le PECD devrait être nul [Dreissigacker 14]. L'observation contraire montre les limites du modèle SFA, et indique surtout que l'asymétrie chirale est encodée dans le processus d'ionisation dès les premiers instants de l'ionisation où l'électron, encore lié, diffuse dans le potentiel avant d'être libéré par le champ. Le PECD est donc un effet universel, apparaissant dans tous les régimes d'ionisation.

II. 9 Conclusion et perspectives du PECD multiphotonique et de champ fort

Le PECD multiphotonique, incluant les processus ATI, est donc très riche en informations relatives au système chiral irradié. Sensible à la structure moléculaire, il permet de plus d'identifier l'orbitale initiale à laquelle a été arraché l'électron et de différencier les processus d'ionisation simple de processus d'ordre supérieur tels que l'excitation-ionisation [Beaulieu 16c]. L'intensité et la longueur d'onde de l'impulsion excitatrice peuvent être modifiées de façon à privilégier un processus donné à partir d'une orbitale fixée [Beaulieu 16c]. Il est très fréquent que les chemins d'ionisation impliquent des états résonants intermédiaires, conduisant au processus REMPI. Sachant que ces résonances sont quelquefois difficilement discernables dans les PES alors que leur signature est claire dans le PECD [Beaulieu 16c], le REMPI-PECD peut être une sonde très appropriée de la dynamique chirale.

En effet, un de nos objectifs premiers est d'étudier des dynamiques chirales par des expériences pompe-sonde. Dans un schéma pompe-sonde, une première transition lié-lié est effectuée par un photon pompe jusqu'à un état excité. Puis, après un certain délai τ , une seconde transition lié-continu par un photon sonde est effectuée pour projeter l'état excité dans le continu, générant un électron mesurable par un capteur, qui nous renseigne sur l'état excité au délai τ . En variant le délai pompe-sonde, il est possible de reconstruire les dynamiques d'excitation de la molécule. En partant d'impulsions de durées femtosecondes, il est alors possible de remonter à des dynamiques moléculaires ultrarapides.

Toutefois, avant de procéder à de telles études dynamiques, il est nécessaire de connaître et de bien identifier le rôle des résonances dans le REMPI-PECD statique. Il s'agit de décoder dans l'image de PECD la résonance impliquée, et de reconnaître la signature en fonction du schéma d'excitation et d'ionisation employé. Tel a été le but d'une première étude entreprise dans le cadre de cette thèse.

L'universalité du PECD qui s'étend jusqu'au régime d'ionisation en champ fort, offre la possibilité d'étudier ces dynamiques moléculaires chirales à des échelles de temps encore plus rapides. Dans ce régime, la dynamique d'ionisation peut être décrite en termes de trajectoires - classiques [Paulus 94] ou quantiques [Salières 01] - naissant au sein d'un demi-cycle optique et dont l'instant de naissance peut être directement relié au moment \vec{p} asymptotique observé

expérimentalement. La résolution temporelle est alors inférieure au demi-cycle optique, elle se réduit à quelques dizaines d'attosecondes. De plus, ces trajectoires peuvent être manipulées en irradiant l'échantillon chiral par deux impulsions à deux couleurs, déphasées en temps et polarisation [Kitzler 05, Ferré 16]. On contrôle alors non seulement la façon dont est sondé le potentiel chiral mais aussi l'évolution temporelle de la chiralité du champ excitateur dont dépend aussi le PECD observé à l'échelle du cycle optique. Nous verrons plus en avant dans ce manuscrit comment nous avons mis à profit une telle technique.

Chapitre 2

Influence des résonances dans le PECD

I Rôle des transitions liées-liées dans le PECD multiphotonique dans le limonène

Dans un schéma REMPI, l'ionisation peut être découpée en 2 étapes : une première absorption à m photons mène à la résonance puis une transition à n photons de la résonance au continuum. Nous parlerons donc d'un REMPI $[m+n]$, soulignant l'aspect séquentiel de l'ionisation et donnant une place prépondérante à l'état résonant intermédiaire. La première étape d'excitation de l'état fondamental est appelée transition lié-lié, tandis que la seconde étape d'ionisation est dite transition lié-continu.

Dans le REMPI-PECD à $[m+n]$ photons, le signal que nous mesurons n'est chiral que si les m ou les n photons sont polarisés circulairement. Nous pouvons alors sélectionner l'étape sensible à la chiralité. Par exemple, si les m photons sont linéaires et les n circulaires, la chiralité mesurée ne sera dépendante que de l'étape d'ionisation. La possibilité de séparer les contributions chirales sera donc l'élément essentiel pour comprendre l'influence des résonances dans le PECD.

Nous avons mené une étude expérimentale systématique dans le limonène pour comprendre le rôle des résonances, en séparant les contributions des transitions lié-lié et lié-continu. Le nombre de photons impliqués pouvant aussi accentuer l'effet de ces transitions, nous allons aussi jouer avec ce paramètre. Nous commencerons donc à mesurer le REMPI-PECD en suivant un schéma en $[2+1]$ avec du 400 nm, puis un schéma en $[2+2']$ où la longueur d'onde d'excitation est $\lambda = 400$ nm alors que celle d'ionisation est $\lambda' = 800$ nm et enfin du $[1+1']$ avec $\lambda = 200$ nm et $\lambda' = 400$ nm. Notons que dans nos expériences, les longueurs d'onde centrales ne seront pas exactement 400 nm ou 200 nm, mais par abus de langage, nous les nommons ainsi.

I. 1 Dispositif expérimental

I. 1. a Descriptif

Les expériences ont été réalisées avec le système laser Ti:Sa Aurore qui a été développé au CELIA par Dominique Descamps et Stéphane Petit. Le laser peut délivrer jusqu'à 8 mJ

d'énergie par impulsion autour de 800 nm, à une fréquence de répétition de 1 kHz et une durée d'impulsion de 25 fs. La molécule cible pour ces expériences est l'énantiomère (+)-R-limonène acheté chez Sigma-Aldrich, qui a une pureté chimique de 97% et un excès énantiomérique de 98%.

Les expériences [2+1] (3×396 nm) et [2 + 2'] (2×396 nm + 2×800 nm) ont été effectuées dans la salle Aurore I du CELIA. Le laser est envoyé dans un interféromètre de Mach-Zehnder où les deux bras reçoivent la même énergie. L'un des deux bras est doublé en fréquence dans un cristal de β borate de baryum (BBO) de type I de 200 μm d'épaisseur, donnant une impulsion avec une largeur de bande de 8 nm de largeur à mi-hauteur (FWHM). Le faisceau du second bras est gardé à la longueur d'onde fondamentale (800 nm). Dans chacun des bras, nous avons placé une lame quart d'onde d'ordre zéro large bande pour contrôler indépendamment les états de polarisation du 800 et du 396 nm. Après les lames quart d'onde, toutes les optiques réfléchissantes sont à de faibles angles d'incidence ($< 5^\circ$) pour minimiser les artefacts de polarisation. Les impulsions sont recombinaisonnées par un miroir dichroïque, puis focalisées à l'aide d'une lentille de focale 1000 mm dans un VMI où nous mesurons la distribution angulaire de photoélectrons (PAD) et le PECD. L'utilisation d'une grande focale permet d'obtenir, grâce aux importantes longueurs de Rayleigh, un bon recouvrement des faisceaux lasers du 396 nm et du 800 nm en dépit des aberrations chromatiques. Le VMI que nous avons utilisé a été construit par Charles Handschin et est décrit en détail dans son manuscrit de thèse [Handschin 13]. Les molécules, placées dans un réservoir à température ambiante sont introduites dans le VMI par un réseau de tubes chauffés à 70 °C, menant à une buse de 200 μm chauffée à 90 °C et située à 7 cm de la zone d'interaction avec le laser. Un écorceur de 3 mm a été utilisé ici. La pression dans la chambre d'interaction est typiquement 10^{-6} mbar lors des expériences, avec une pression résiduelle de 7×10^{-8} mbar en l'absence de limonène.

Les expériences [1 + 1'] (199 nm + 402 nm) ont été effectuées dans la salle Aurore IV du CELIA, développée par Valérie Blanchet. Le montage optique est légèrement différent. Une partie du faisceau laser est utilisée pour générer les impulsions de 199 nm (4^e harmonique) par la somme de la première (800 nm) et de la troisième harmonique (267 nm) dans un cristal BBO de 100 μm d'épaisseur. La largeur de bande FWHM est de 1.5 nm. La génération du 402 nm est obtenue par génération de seconde harmonique dans un cristal BBO de 100 μm d'épaisseur. La largeur de bande FWHM est 14 nm. Dans cette configuration, les impulsions à 199 nm et 402 nm, d'énergies respectives 3 μJ et 5 μJ , sont focalisées dans une géométrie non colinéaire, avec un angle de 7° entre les deux faisceaux, par des lentilles de focales 250 mm et 600 mm, respectivement. Ceci permet d'éviter d'employer un miroir dichroïque de recombinaison, et également d'ajuster indépendamment la focalisation de chaque faisceau en s'affranchissant des problèmes d'aberrations chromatiques. Le principe du VMI utilisé dans ces expériences est similaire à celui d'Aurore I, mais la source de gaz employée est différente. En effet, les molécules sont ici introduites dans la cartouche d'une vanne pulsée Even-Lavie fonctionnant à 1 kHz, où elles sont chauffées à 70 °C. Cette vanne nécessite une forte pression amont pour fonctionner (typiquement 10 bar), atteinte par l'utilisation d'un gaz porteur, mais qui peut mener à la formation d'agrégats. Afin de minimiser cette dernière, nous avons utilisé un gaz léger, l'hélium, et avons vérifié qu'aucune trace de dimères n'était observée dans le spectre de masse des ions.

Dans nos conditions expérimentales, nous nous attendons à la présence de deux conformères du limonène. Les potentiels d'ionisation de ces conformères sont espacés de moins de 50 meV. La résolution du VMI typique de 100 meV ne nous permettent pas de les distinguer.

I. 1. b Procédure

Dans toutes nos expériences, le PECD a été mesuré en enregistrant successivement les spectres de photoélectrons avec des impulsions laser de polarisation circulaire gauche (LCP, $p = +1$) et droite (RCP, $p = -1$). Selon la configuration, la polarisation variable était celle des photons excitateurs (menant à la résonance) et/ou des photons ionisants (depuis la résonance jusqu'au continu). Afin d'éliminer les dérives lentes, nous changeons l'état de polarisation de droite à gauche toutes les 10 s en tournant de 90° la lame d'onde montée sur une platine de rotation motorisée pilotée par un programme d'acquisition automatisé sous Labview. Les projections des distributions de photoélectrons imagées dans chaque configuration étaient moyennées a posteriori. Typiquement, nous avons acquis $\sim 3 \times 10^5$ tirs laser par polarisation pour l'expérience à une couleur et $\sim 1 \times 10^6$ tirs pour l'expérience à deux couleurs.

Pour autant que les photons excitateurs et les photons ionisants sont tous de polarisation linéaire ou circulaire, nous remontons des distributions projetées aux distributions tridimensionnelles, ainsi qu'aux coefficients $b_i(\epsilon)$ les déterminant dans la base de polynôme de Legendre, en appliquant l'algorithme de reconstruction décrit dans le chapitre précédent.

Cependant, dans les schémas d'ionisation REMPI une des transitions (lié-lié ou lié-continu) se fait par l'absorption de photons linéaires alors que l'autre implique des photons circulaires, le champ électrique total ne possède pas de symétrie cylindrique. La projection des distributions tridimensionnelles sur l'écran de détection ne correspond alors plus à une transformée d'Abel et l'algorithme ne s'applique plus.

I. 1. b.1 Limitations de l'algorithme de reconstruction après projection Prenons par exemple le cas d'une polarisation elliptique qui ne présente pas non plus de symétrie cylindrique. Dans la description d'une telle polarisation, les paramètres de Stokes S_1 et S_2 introduits dans le chapitre 1 en équation 1.15 sont non-nuls et modifient la section efficace d'absorption. L'absorption d'un photon polarisé elliptiquement, d'énergie suffisante pour ioniser la molécule conduit à une distribution tridimensionnelle d'électrons décrite par la section différentielle :

$$\frac{d\sigma_{PI}(\epsilon, \theta, \varphi)}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = \frac{4\pi^2 \omega}{3c} \sum_j^2 b_j \left[S_0(\delta_{j,0} + \delta_{j,2}) - S_3\delta_{j,1} \right] P_j(\cos \theta) - \frac{b_2}{2} P_2^2(\cos \theta) \left[S_1 \cos 2\varphi + S_2 \sin 2\varphi \right] \quad (2.1)$$

Le nouveau terme $-\frac{b_2}{2} P_2^2(\cos \theta) \left[S_1 \cos 2\varphi + S_2 \sin 2\varphi \right]$ fait apparaître directement S_1 et S_2 , ainsi que le polynôme de Legendre P_2^2 . Ces polynômes P_l^m sont appelés polynômes associés de Legendre. Si les fonctions $P_l^m(\cos \theta)(\cos(m\varphi))$ et $P_l^m(\cos \theta)(\sin(m\varphi))$ sont bien orthogonales en 3D, prenant en compte la dépendance en (θ, φ) , $P_l^m(\cos \theta)$ ne sont plus orthogonaux après la projection 2D sur l'écran du VMI, où seule la dépendance en θ intervient.

D'après la définition de ces polynômes, nous avons par exemple :

$$\begin{cases} P_0^0(\cos(\theta)) = 1 \\ P_2^0(\cos(\theta)) = \frac{3}{2} \cos(\theta)^2 - \frac{1}{2} \\ P_2^2(\cos(\theta)) = 3(1 - \cos(\theta)^2) \end{cases} \quad (2.2)$$

d'où l'on tire :

$$P_2^2(\cos(\theta)) = 2P_0^0(\cos(\theta)) - 2P_2^0(\cos(\theta)) \quad (2.3)$$

Des dépendances linéaires apparaissant ainsi entre les polynômes projetés, il n'est plus possible d'extraire de façon univoque les coefficients $b_i(\epsilon)$ définissant $\frac{d\sigma_{PI}(\epsilon, \theta)}{d\Omega_{\mathbf{k}}}$.

Au-delà de l'exemple donné de polarisation elliptique, il en sera de même pour toute combinaison de champs brisant la symétrie cylindrique de l'excitation.

I. 1. b.2 Alternative pratique à la reconstruction tridimensionnelle exacte. Dans les cas où la symétrie cylindrique de l'interaction est brisée, nous choisissons alors de décomposer l'image projetée sur la seule base des polynômes de Legendre $P_l(\cos \theta) \equiv P_l^{m=0}(\cos \theta)$ comme si le champ, ou la combinaison des champs, était purement circulaire (ou linéaire). Cela mène à un ensemble de coefficients $\{\tilde{b}_i(\epsilon)\}$ originaux reconstruisant la section différentielle :

$$\frac{d\sigma_{PI}(\epsilon, \theta)}{d\Omega_{\mathbf{k}}} = \sum_{i=0}^{2n} \tilde{b}_i(\epsilon) P_i(\cos \theta) \quad (2.4)$$

dans le cas d'un schéma REMPI à $[m + n]$ photons. Les coefficients $\{\tilde{b}_i(\epsilon)\}$ permettent de jauger l'anisotropie et l'asymétrie du processus total d'ionisation, comme le permettaient les coefficients $\{b_i(\epsilon)\}$ précédemment.

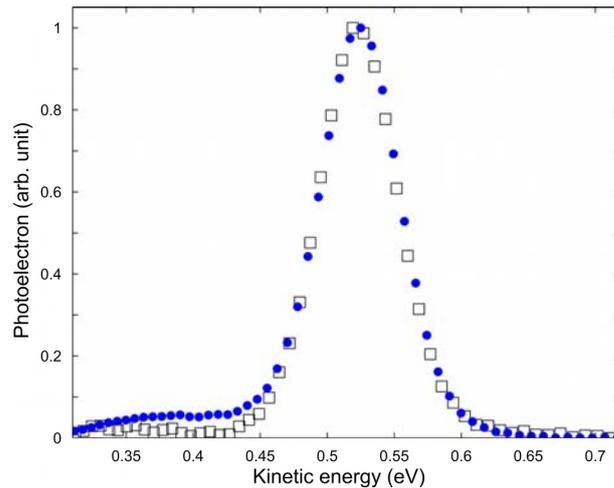


Figure 2.1 – Spectre de photoélectrons obtenus avec un fit *pBasex* donnant le coefficient b_0 (carré blanc) dans le cas où l'ionisation résultante de l'absorption de deux photons linéaires, et avec la procédure de reconstruction approximé donnant \tilde{b}_0 (rond noir) dans le cas où le second photon est polarisé circulairement. La figure est tirée du SI de [Comby 16].

Afin de cerner la signification physique et numérique des coefficients $\{\tilde{b}_i(\epsilon)\}$, nous compa-

rons en figure 2.1 le coefficient b_0 obtenu dans une ionisation à deux photons purement linéaires, là où l’algorithme de reconstruction donne une mesure exacte des coefficients b_i , au coefficient \tilde{b}_0 obtenu dans le cas où le second photon est polarisé circulairement, brisant la symétrie cylindrique.

b_0 est directement relié à la section efficace $\sigma(\epsilon)$ qui est la même pour les deux processus. Notre reconstruction approximée n’aura alors de sens physique que si $b_0 \sim \tilde{b}_0$. Nous remarquons dans la figure 2.1 que b_0 et \tilde{b}_0 donnent des valeurs très proches et arrivent bien à reconstruire le pic principal de photoélectrons. L’accord est cependant plus mauvais pour les énergies de photons plus basses mais l’écart de b_0 et \tilde{b}_0 n’est pas prohibitif. Nous sommes finalement satisfaits de notre procédure car nous arrivons à bien reconstruire le profil du spectre en utilisant notre algorithme approximé donnant $\{\tilde{b}_i(\epsilon)\}$.

L’alternative rigoureuse à cette reconstruction approchée serait de changer le détecteur du VMI pour mesurer directement la distribution 3D avec des anodes à fils, ou encore par tomographie (voir paragraphe II. 1. c).

I. 2 PECD de référence : [2+1] à 400 nm en polarisation circulaire

Nous commençons par présenter une mesure de PECD monochromatique, utilisant exclusivement du rayonnement polarisé circulairement autour de 400 nm. Le PECD résonant à 3 photons a déjà été étudié dans le limonène par Rafiee-Fannod *et al.* [Fannod 15a], et servira donc de référence aux autres cas de figure présentés par la suite (schémas REMPI [1+1’] et du [2+2’]). Nous résumons les différents schémas d’ionisation ainsi que les principaux états mis en jeu dans la figure 2.2.

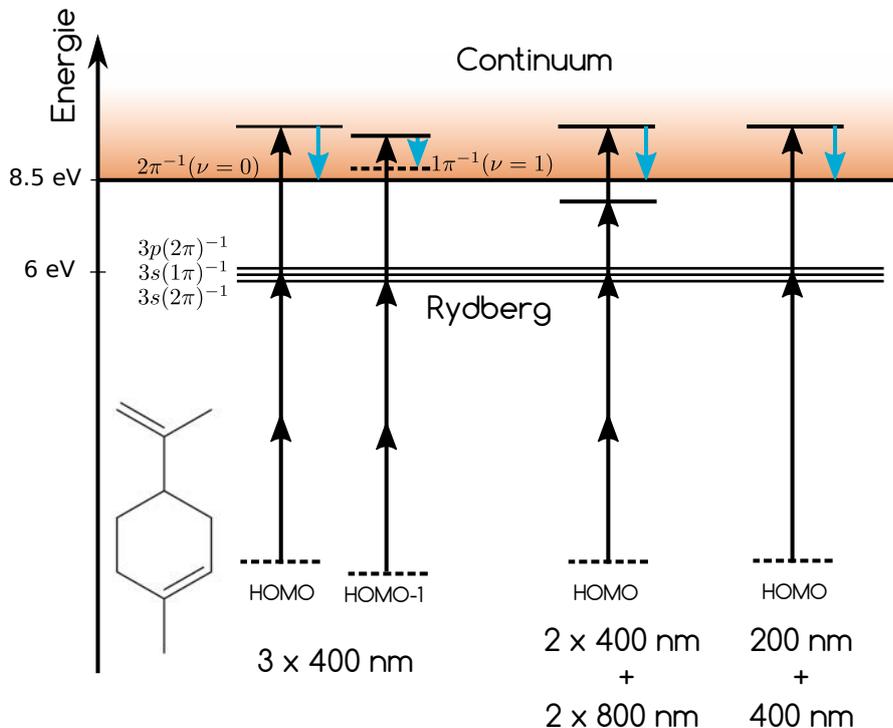


Figure 2.2 – Schéma récapitulatif des différents schémas quantiques d’ionisation dans le cas REMPI [1+1’], [2+1’] et du [2+2’] dans le limonène, avec les différents états mis en jeu.

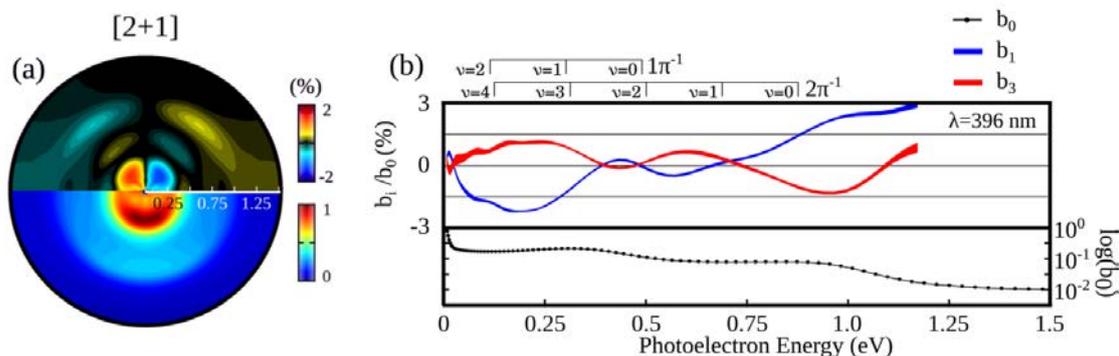


Figure 2.3 – (a) PECD et PES du (+)-limonène en utilisant un champ laser à 396 nm dans un schéma d’ionisation REMPI $[2 + 1]$. (b) Décomposition de la PES et du PECD sur la base $\{\tilde{b}_i(\epsilon)\}$. En haut de (b), nous présentons une identification spectroscopique des modes vibrationnels associée au mode d’étirement du cycle carbonné dans les états fondamentales $(2\pi)^{-1}$ et excité $(1\pi)^{-1}$. La figure est tirée de la publication [Beaulieu 18b].

Excitation des états de Rydberg L’absorption de deux photons à 396 nm (3.13 eV d’énergie de photon) permet d’atteindre les états de Rydberg situés autour de 6.26 eV. Trois états de Rydberg sont ainsi accessibles à partir de l’état fondamental : l’état $3s(2\pi)^{-1}$ calculé à 5.79 eV, l’état $3s(1\pi)^{-1}$ calculé à 6.20 eV et l’état $3p(2\pi)^{-1}$ calculé à 6.24 eV. Le processus de photoexcitation peut mener à la population de différents états vibrationnels de ces états de Rydberg. L’absorption d’un photon supplémentaire à 396 nm depuis ces états photoexcités produit un cation dans l’état électronique fondamental (ionisation depuis l’orbitale la plus haute occupée appelée HOMO), mais pouvant être vibrationnellement excité. En effet, nous avons déjà mentionné une règle de propension régissant la photoionisation d’états de Rydberg qui stipule que lors de la transition d’un de ces états vers le continuum, l’excitation vibrationnelle reste inchangée : $\Delta v = 0$. L’excitation vibrationnelle de l’ion se manifeste dans le spectre de photoélectrons par un décalage vers les basses énergies, d’une quantité correspondant à l’énergie vibrationnelle laissée dans l’ion.

Spectroscopie de la PES Afin d’assigner les différents états jouant un rôle dans l’expérience, nous étudions tout d’abord le spectre de photoélectrons (PES), donné par le coefficient b_0 extrait de l’algorithme similaire à pBasex. La PES présente deux pics principaux centrés autour 0.3 eV et 0.9 eV. Le premier potentiel d’ionisation du limonène est à 8.505 eV et le premier état cationique excité électroniquement $(1\pi)^{-1}$ est calculé à 8.9 eV. Le pic autour de 0.9 eV est donc assigné à l’ionisation de l’HOMO, laissant l’ion dans l’état fondamental vibrationnel ($\nu = 0$) associé au mode d’étirement de la liaison C=C présente dans le cycle carbonné de la molécule. En effet, la règle de conservation d’énergie implique que $(3 \times 3.13 - 8.505 \simeq 0.9 \text{ eV})$. Étant donné la règle de propension vibrationnelle, nous identifions l’état intermédiaire de Rydberg peuplé par la transition à deux photons à l’état $3p 2\pi^{-1}(\nu = 0)$.

L’assignation du pic à 0.3 eV est plus difficile. Par conservation totale de l’énergie, ce pic peut provenir soit de la production d’un cation dans un niveau vibrationnel excité de l’état électronique fondamental $2\pi^{-1}(\nu = 3)$, soit d’un cation à l’état électronique excité électroni-

quement et vibrationnellement $1\pi^{-1}(\nu = 1)$. Une publication récente [Rafiee Fanood 16] dans une expérience à 3 photons à 392 nm a assigné ce pic à l'état excité électroniquement et vibrationnellement $1\pi^{-1}(\nu = 1)$. La résonance à deux photons vient alors d'abord peupler l'état $3s\ 1\pi^{-1}(\nu = 1)$.

PECD associé à la PES Nous discutons à présent de la partie sensible à la chiralité de notre signal, c'est-à-dire du PECD. Le PECD est défini par les coefficients impairs de la décomposition en polynômes de Legendre. La figure 2.3(a) présente le PECD résolu angulairement, et montre qu'il est fortement structuré. C'est la signature de la présence de polynômes d'ordre élevé dans la décomposition. De fait, comme nous avons un processus à 3 photons, cette décomposition peut s'étendre jusqu'au coefficient b_5 . Cependant nos mesures montrent que la valeur de b_5 est très faible et nous décidons de présenter en figure 2.3 (b) les coefficients b_1 et b_3 , que nous normalisons par b_0 afin de représenter les poids relatifs de ces coefficients par rapport au signal total. L'épaisseur des lignes représente l'intervalle de confiance à 90 % déterminé en effectuant l'analyse statistique de 25 mesures consécutives. Les statistiques étant similaires dans toutes les mesures que nous présenterons par la suite, nous n'incluons les barres d'erreur que sur cette figure.

Les dépendances énergétiques de b_1 et b_3 montrent trois pics à ~ 0.9 , 0.6 , et 0.25 eV. Alors que les pics autour de 0.9 eV et 0.25 eV sont clairement corrélés avec les canaux de PES identifiés ci-dessus [$2\pi^{-1}(\nu = 0)$ et $1\pi^{-1}(\nu = 1)$, respectivement], le pic de PECD autour de 0.6 eV n'est associé à aucune structure évidente dans la PES. Ce pic de PECD a été assigné dans une étude précédente comme provenant de la production d'un cation dans l'état $2\pi^{-1}(\nu = 2)$ [Beaulieu 16b]. À 0.9 eV, b_1 et b_3 ont des signes opposés par rapport à ceux de 0.25 eV et 0.6 eV. Ces résultats montrent que le signe du REMPI-PECD peut changer en fonction de l'orbitale ionisée ou de l'excitation vibrationnelle de l'ion. Ces effets ont déjà été observés dans la photoionisation du limonène à un photon XUV [Rafiee Fanood 16, Rafiee-Fanood 18].

I. 3 Modification de l'étape d'ionisation : [2+2'] à 400 nm et 800 nm polarisés circulairement

À partir du PECD de référence mesuré à 3×396 nm, nous décidons de varier le schéma d'ionisation pour voir l'influence de cette étape sur le PECD. Nous gardons l'étape de photoexcitation identique (population d'un état excité par absorption de 2 photons à 396 nm) mais nous modifions l'étape de photoionisation en une ionisation à deux photons à 800 nm. Le schéma d'ionisation est donc [2 + 2'] au lieu de [2 + 1].

À partir d'un état de Rydberg peuplé par une transition à deux photons à 396 nm, il est fort probable qu'un autre état de Rydberg soit peuplé par absorption d'un photon supplémentaire à 800 nm (voir figure 2.2). Ainsi, le schéma de ionisation est plutôt [2 + 1'+1']. Si d'autres schémas sont aussi possibles, ce canal est très probablement dominant du fait de son caractère doublement résonant. Nous observons tout d'abord dans la figure 2.4 (b) que la PES est différente du cas [2 + 1] car elle ne présente pas de pic net, mais un léger épaulement à 0.17 eV et autour de 0.65 eV. La différence avec le cas [2+1] est d'autant plus marquée dans le PECD de la figure 2.4 (a),

qui présente une dépendance angulaire et énergétique complexe, très piquée par endroits. Nous interprétons cette complexité par l'effet d'une grande densité d'états de Rydberg autour 7.75 eV. De plus les fortes variations de $b_1(\epsilon)/b_0(\epsilon)$ et $b_3(\epsilon)/b_0(\epsilon)$ laissent à penser qu'en accord avec la règle de propension vibrationnelle, divers états sont peuplés dans ces mêmes états de Rydberg.

Or nous avons vu que le PECD peut être très sensible aux états vibrationnels, pouvant présenter des signes et des amplitudes très variables d'un état à l'autre. Ceci peut expliquer que le PECD provenant de la superposition d'un grand nombre d'états excités autant électroniquement que vibrationnellement, est en moyenne faible et fortement modulé.

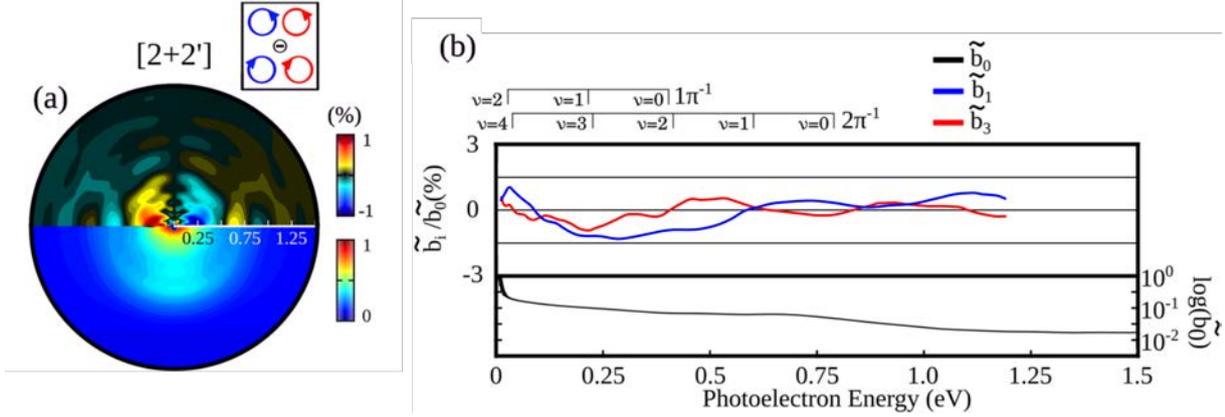


Figure 2.4 – (a) PECD et PES du (+)-limonène en utilisant des champs lasers bicolores corotatoires dans un schéma d'ionisation REMPI [2 + 2'] (396 nm + 800 nm). (b) Décomposition de la PES et du PECD sur la base $\{\tilde{b}_i(\epsilon)\}$. La figure est tirée de la publication [Beaulieu 18b].

La conclusion que nous dressons du comparatif entre les mesure [2+1] et cette mesure [2+2'] est que l'augmentation du nombre de photons impliqués dans l'étape d'ionisation peut complexifier le problème, en introduisant de nouvelles transitions résonantes.

I. 4 Modification de l'étape de photoexcitation : [1+1'] à 200 nm et à 400 nm

Afin d'étudier maintenant l'influence de la voie de photoexcitation dans le REMPI-PECD, nous remplaçons d'abord l'excitation à deux photons par une excitation à un seul photon de longueur d'onde 199 nm : [1 + 1'].

I. 4. a 200 nm et 400 nm circulaires

Les images de la PAD et du PECD obtenues en [1+1'] tous deux polarisés circulairement, sont montrées en figure 2.4 (a).

Pour le pic de plus faible énergie, le PECD a le même signe et la même dépendance angulaire que dans le schéma [2 + 1] et son amplitude est un peu plus faible. Le pic de PECD autour de 0.6 eV observé en [2 + 1'] provenant du canal $2\pi^{-1}(\nu = 2)$, est désormais absent en [1 + 1']. Le pic d'énergie élevée, centré aux alentours de 1 eV et assigné au canal $2\pi^{-1}(\nu = 0)$ dans la configuration [2+1] est toujours présent dans le cas [1+1']. Cependant, le signe du PECD s'inverse par rapport au cas [2 + 1], tandis que la dépendance angulaire reste similaire.

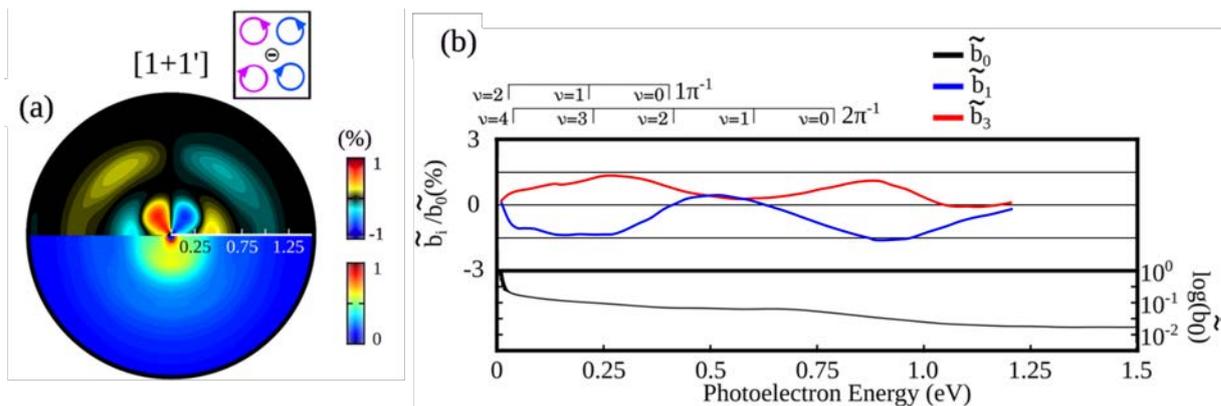


Figure 2.5 – (a) PECD et PES du (+)-limonène en utilisant des champs lasers bicolores corotatoires dans un schéma d’ionisation REMPI $[1 + 1']$ (199 nm + 402 nm). (b) Décomposition de la PES et du PECD sur la base $\{\tilde{b}_i(\epsilon)\}$. La figure est tirée de la publication [Beaulieu 18b].

Ces résultats révèlent une influence significative du schéma d’excitation sur le PECD. Ceci peut paraître surprenant à première vue, car le rôle premier de la transition lié-lié est de produire une simple population des états excités, qui est similaire dans les deux cas. En effet, on pourrait a priori penser qu’il y a une influence des règles de sélection dipolaire électrique différentes dans les deux configurations (excitation à 1 ou 2 photons). Mais dans une molécule de la taille du limonène les orbitales moléculaires sont constituées de nombreuses composantes partielles (l, m) et les règles de transitions sont donc très flexibles.

Finalement, un autre effet est à l’œuvre, et nous pensons qu’il joue un rôle prépondérant : la sensibilité du processus de photoexcitation à l’alignement moléculaire. La probabilité d’excitation d’une molécule par absorption d’un photon dépend en effet de l’alignement du dipôle d’excitation par rapport à la polarisation du champ laser. Ce dipôle, liant l’état fondamental et l’état excité, a une direction particulière dans le référentiel moléculaire.

Ainsi, au sein de l’échantillon chiral aléatoirement aligné, les molécules ayant la bonne orientation initiale, proche de la direction de polarisation du laser seront préférentiellement excitées. Cela créera une distribution de molécules excitées selon la direction privilégiée de polarisation du laser. Si la transition se fait par absorption d’un photon polarisé linéairement, la distribution d’alignement des molécules excitées sera $\cos^2(\alpha)$ où α est l’angle formé entre la direction de polarisation du laser et celui du dipôle de la molécule. Cette loi en $\cos^2(\alpha)$ provient simplement du produit scalaire $\vec{d} \cdot \vec{E}$ lors du calcul de l’élément de matrice dipolaire. Si l’excitation se produit par absorption de deux photons polarisés linéairement, la distribution d’alignement des molécules excitées sera $\cos^4(\alpha)$. Plus le nombre de photons impliqués sera grand, plus la distribution sera resserrée autour de $\alpha = 0^\circ$. Ainsi, nous nous attendons à une sélection plus drastique lors du cas $[2+1]$ que $[1+1']$. Mais quel est le lien entre l’alignement préférentiel et l’augmentation observé du PECD dans le cas $[2+1]$?

Des mesures récentes de l’ionisation monophotonique de molécules chirales ont montré que le PECD pouvait avoir un signe opposé pour les molécules alignées parallèlement ou perpendiculairement à la direction de propagation de la lumière [Tia 17]. Les résultats principaux de cette étude sont reportés dans la figure 2.6. Ainsi en moyennant toutes les orientations moléculaires,

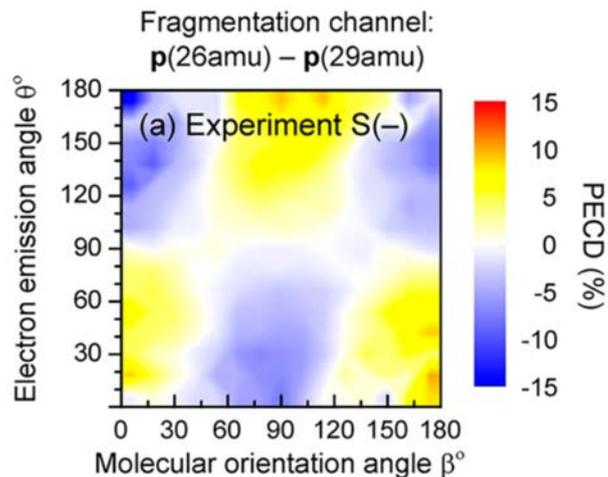


Figure 2.6 – PECD mesuré dans le (S)-(-)-méthoxyirane en fonction de l’angle d’émission des photoélectrons ainsi que l’orientation moléculaire β par rapport à la direction de propagation du laser. Les molécules ont été ionisées à partir de l’orbitale $1s$ qui induit une dissociation du méthoxyirane en deux fragments de masses respectives 26 uma et 29 uma. La détection en coïncidence de chaque fragment et des photoélectrons permet de déterminer le PECD dans le référentiel moléculaire. La figure est tirée de [Tia 17].

ceci réduit considérablement la valeur du PECD. Cet effet est conforme à nos observations. L’excitation à deux photons du schéma $[2 + 1]$ conduit à une distribution d’alignement plus marquée que le processus à un seul photon du cas $[1 + 1']$. La valeur globale du PECD est alors plus élevée dans le cas d’une excitation à deux photons puisque l’effet d’amointrissement dû à une moyenne sur une large gamme d’orientations moléculaires est réduit.

I. 4. b 200 nm linéaire, 400 nm circulaire

Nous pouvons aller plus loin dans le découplage de la chiralité de photoexcitation et de photoionisation, en choisissant de rendre la photoexcitation non chirale en imposant une polarisation linéaire du champ exciteur à 200 nm. Le REMPI-PECD ne sera alors sensible qu’à la dernière étape du schéma $[1+1']$, *i.e.* à l’ionisation à partir des états de Rydberg.

La figure 2.7 (a) montre la PAD et le PECD obtenus en effectuant une transition lié-lié avec un photon de polarisation linéaire ($p = 0$) à 199 nm suivi d’une ionisation de l’état excité avec un photon de polarisation circulaire à 402 nm. Le PECD global atteint $\sim 5\%$ contre $\sim 3\%$ en $[2+1']$ et $[1 + 1']$ corotatoires. L’utilisation d’un champ exciteur linéairement polarisé a donc augmenté le PECD. Ceci confirme le rôle important de l’anisotropie d’excitation dans le PECD. En effet en polarisation linéaire l’excitation sélectionne les molécules alignées selon l’axe de polarisation du laser, ce qui est plus restrictif que la sélection planaire réalisée en polarisation circulaire. Cette plus grande anisotropie d’excitation explique alors un PECD encore plus grand pour les mêmes raisons évoquées dans le paragraphe précédent (PECD important pour des molécules orientées [Tia 17]). La différence d’anisotropie en polarisation linéaire et circulaire est expliqué en figure 2.8 : la polarisation linéaire vient sélectionner un axe préférentiel d’alignement lors de l’excitation, tandis qu’une polarisation circulaire vient sélectionner un plan.

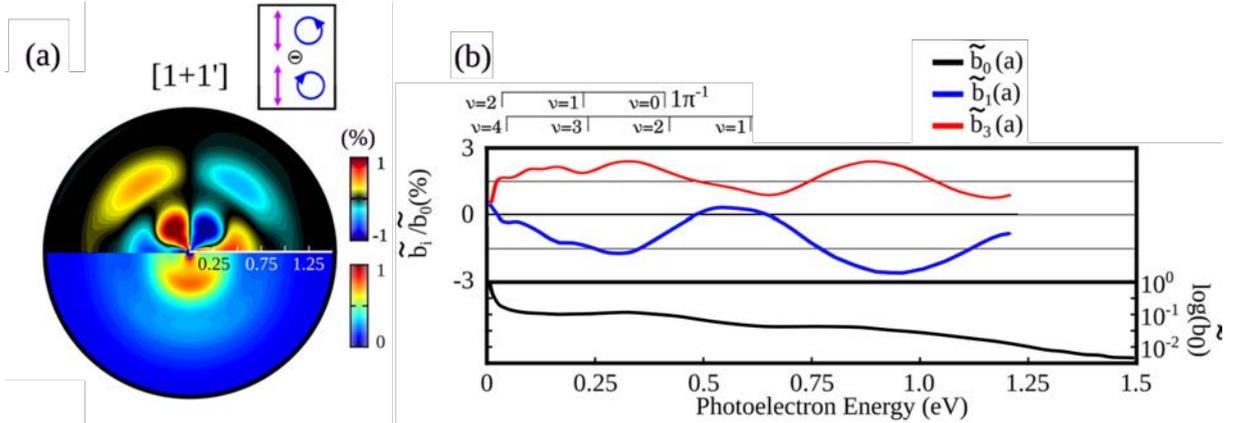


Figure 2.7 – (a) PECD et PES du (+)-limonène en utilisant des champs lasers bicolores dans un schéma d’ionisation REMPI $[1 + 1']$ (199 nm, polarisé linéairement + 402 nm, polarisé circulairement). (b) Décomposition de la PES et du PECD sur la base $\{\tilde{b}_i(\epsilon)\}$. La figure est tirée de la publication [Beaulieu 18b].

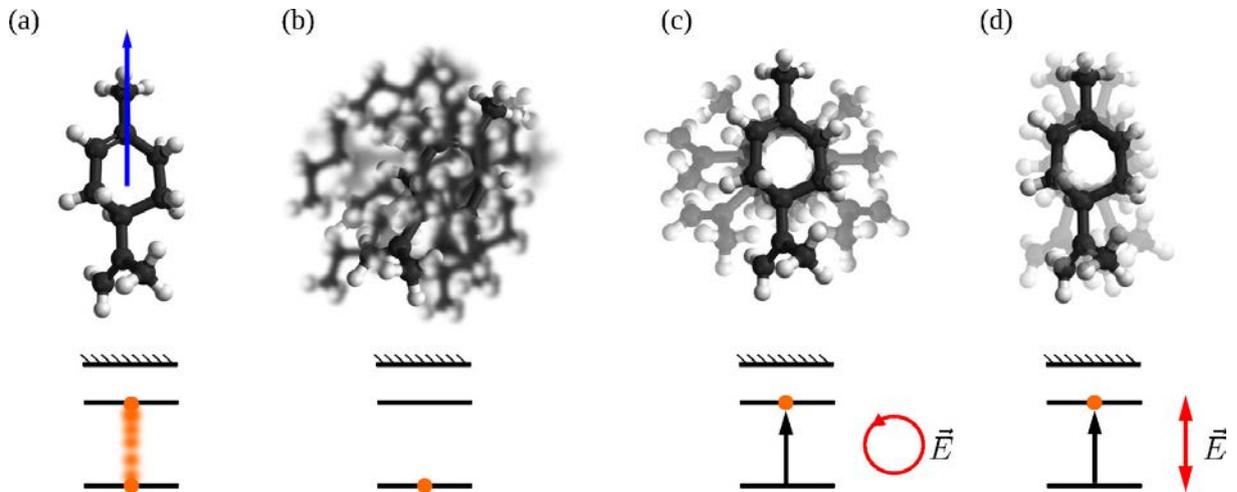


Figure 2.8 – Influence de l’état de polarisation lors de la photoexcitation sur la distribution angulaire des états excités. En (a), nous présentons une molécule de limonène avec un dipôle de transition fictif entre l’état fondamental et un état excité. Ce dipôle est le long de l’axe de la molécule. En (b), nous montrons un ensemble de molécules aléatoirement orientées dans un jet de gaz. En (c), nous montrons un sous-ensemble de molécules de limonène qui ont été excitées dans un état de Rydberg par une lumière polarisée circulairement. Les molécules sélectionnées sont alors disposées dans un plan défini par le plan de polarisation de la lumière. En (d), nous présentons un sous-ensemble de molécules de limonène qui ont été excitées dans un état de Rydberg. Nous notons que la lumière polarisée linéairement sélectionne les molécules qui ont leur dipôle de transition préférentiellement aligné selon l’axe de polarisation de la lumière.

I. 5 Étude théorique effectuée par Goetz *et al.*

Durant l’analyse de nos résultats, Goetz *et al.* [Goetz 17] ont mené parallèlement une étude théorique du REMPI-PECD prenant en compte la résonance et l’influence du potentiel chiral, selon les différentes configurations de polarisations des photons induisant les transitions lié-lié et lié-continu. Ils se sont basés principalement sur le PECD $[2+1']$ déjà étudié expérimentalement par [Lux 12] et [Lehmann 13].

Ils ont utilisé un modèle ab-initio pour calculer les éléments de matrice de la transition à

deux photons entre l'état fondamental et l'état intermédiaire (transition lié-lié). Ensuite, ils ont utilisé la théorie des perturbations pour calculer l'ionisation par un photon à partir de l'état intermédiaire (transition lié-continu). La description du continu est approximative puisqu'ils utilisent des fonctions atomiques coulombiennes dans l'expression stationnaire de diffusion.

Les principales conclusions de ces travaux sont les suivantes : tout d'abord, leurs calculs montrent que le rôle principal de la transition lié-lié est de briser l'isotropie de l'ensemble des molécules, en raison de la dépendance angulaire des éléments de matrice des transitions lié-lié. En effet, les molécules ayant la bonne orientation vis-à-vis de la polarisation du laser vont être photosélectionnées par la transition, menant à une distribution angulaire anisotrope de molécules excitées. C'est bien ce que l'on a déduit de nos observations expérimentales en utilisant les travaux de [Tia 17].

Ensuite, cette brisure de symétrie donne une réponse angulaire plus complexe ce qui nécessite de la décrire avec un plus grand nombre de coefficients b_j . Cette observation numérique est corroborée par notre observation expérimentale : plus le nombre de photons impliqués est grand, plus la distribution spatiale est complexe.

Finalement, leurs résultats ont montré qu'il est possible d'observer un PECD si seule la transition lié-continu est chirale, *i.e.* on peut observer un PECD si la transition lié-lié est effectuée avec des photons polarisés linéairement, et si la transition lié-continu est effectuée avec un photon polarisé circulairement. Dans ce cas là, le PECD mesuré sonde essentiellement la chiralité de l'état excité.

I. 6 Conclusion et perspectives

Nous avons découpé l'effet chiral des transitions lié-lié et lié-continu dans le REMPI-PECD. Nous avons montré notamment, comme prédit par Goetz *et al.* [Goetz 17], que la transition lié-lié n'a pas besoin d'être circulaire pour observer un PECD. Nous avons appris que le REMPI-PECD dépendait notamment beaucoup de l'étape de photoexcitation au travers de l'anisotropie d'excitation induite lors de la transition lié-lié. Cette anisotropie est plus importante lorsque la transition lié-lié est induite par un photon de polarisation linéaire, et entraînant alors un PECD d'autant plus important.

Mais comment se comporte le REMPI-PECD lorsque les impulsions ne sont ni circulaires ni linéaires, mais sont plus généralement elliptiques ? Lorsque l'on passe d'une polarisation circulaire à une polarisation elliptique, nous pouvons nous attendre à un effet de compétition entre une augmentation de l'anisotropie d'excitation, qui va augmenter le PECD, et une diminution du nombre de photons polarisés circulairement disponibles ayant tendance à diminuer le PECD. Nous étudions cet effet dans la partie suivante.

II Dichroïsme Elliptique de Photoélectron (PEELD) dans le limonène, le camphre et la fenchone

Pour quantifier l'ellipticité d'un rayonnement électromagnétique, il est possible d'utiliser le paramètre de Stokes S_3 , déjà introduit dans le chapitre 1 de l'équation (1.15). S_3 décrit

la quantité de photons circulaires dans le rayonnement, tandis que S_1 traduit la quantité de photons polarisés verticalement. Dans le cas d'une ionisation par un photon XUV, le PECD évolue purement linéairement avec S_3 . En effet, dans l'équation (1.14), l'amplitude associée au polynôme P_1 traduisant l'asymétrie avant/arrière est proportionnelle au facteur $S_3 \times b_1$.

Cependant, dans le REMPI-PECD, l'influence est moins claire. Deux études de PECD multiphotoniques de Lux *et al.* [Lux 15] et Miles *et al.* [Miles 17] ont montré des comportements assez différents, avec de fortes variations soit aux basses valeurs de S_3 , soit aux grandes valeurs de S_3 . Le premier résultat, obtenu par l'équipe de Kassel [Lux 15] et présenté en figure 2.9 (a), montre en effet que si le PECD évolue linéairement avec S_3 sur une large gamme, sa pente augmente très abruptement au-delà de $S_3 = 0.99$, le PECD passant de 7.7 % à 8.5 % lorsque S_3 passe de 0.99 à 1 (gain de $\sim 10\%$ avec une variation de 1%). L'équipe de Belfast [Miles 17], dont les résultats sont présentés en figure 2.9 (b), observe quant à elle différentes portions de linéarité du PECD avec S_3 . Lorsque $|S_3|$ est compris entre 0 et 0.4, le PECD évolue relativement lentement, puis sa pente augmente significativement entre 0.4 et 0.9 pour finalement subir une abrupte augmentation entre 0.9 et 1, de façon similaire aux observations de Lux *et al.*. Si Lux *et al.* ne donnent pas d'explication à cette observation, Miles *et al.* soulignent que cet effet est probablement dû aux effets d'anisotropie d'excitation. Nous avons entrepris d'élucider les raisons de la variation du PECD en fonction de S_3 , bénéficiant de lasers de nouvelle génération, à très haute cadence.

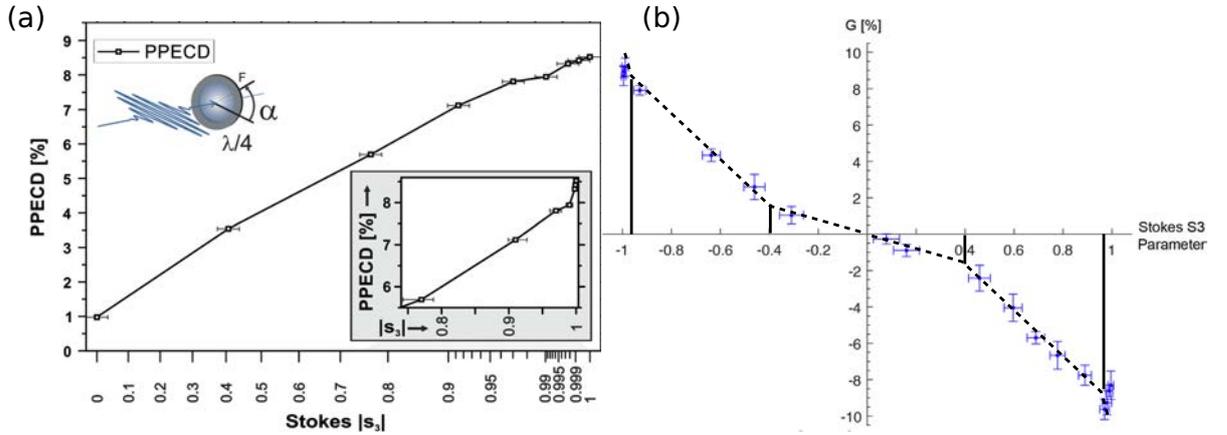


Figure 2.9 – (a) PECD du (-)-camphre en fonction de S_3 mesuré par Lux *et al.* [Lux 15] (b) PECD en fonction de S_3 , mesuré par Miles *et al.* [Miles 17].

II. 1 Descriptif expérimental

Cette expérience a été réalisée en collaboration avec Jason Greenwood et Caoimhe Bond de la Queen's University, et Shaked Rozen du Weizman Institute of Science.

II. 1. a Système laser BlastBeat

Pour cette étude, nous avons utilisé un autre système laser que le laser Aurore décrit dans la partie précédente : le laser BlastBeat dans la nouvelle salle Cyclone. J'ai participé au développement de l'ensemble de cette salle expérimentale durant ma thèse. Le laser, basé sur la technologie

des fibres dopées Ytterbium, a des caractéristiques nettement différentes des laser Ti:Sa. Il est composé d'un oscillateur alimentant deux amplificateurs délivrant chacun des impulsions de 130 fs à 1030 nm avec une puissance moyenne de 50 W à un taux de répétition ajustable de 166 kHz à 2 MHz (Tangerine Short Pulse, Amplitude Systèmes). Les faisceaux sortant des deux amplificateurs sont synchronisés, en vue de la réalisation d'expériences pompe-sonde. Nous avons ici utilisé un seul faisceau, dont nous avons produit la seconde harmonique dans un cristal de BBO de 1 mm d'épaisseur. Le faisceau résultant à 515 nm (2.4 eV d'énergie de photon), peut ioniser les molécules que nous considérons (camphre, fenchone, limonène) par absorption de 4 photons. Les puissances générées, les cadences atteintes, la compacité et la stabilité de tels systèmes changent radicalement les habitudes de travail. En effet, la cadence étant au moins deux ordres de grandeur supérieure, nous mesurons des images de photoélectrons de grande qualité en quelques dizaines de millisecondes seulement, là où nous avons besoin de plusieurs secondes voire minutes à 1 kHz. Ceci nous a permis d'engager des études systématiques en faisant varier de nombreux paramètres, et ainsi d'approfondir grandement notre compréhension de l'influence de l'ellipticité dans la photoionisation de molécules chirales.

II. 1. b Variation de l'ellipticité

Le dispositif le plus simple pour varier l'ellipticité d'un faisceau optique est une lame quart d'onde. À partir d'une polarisation linéaire, si l'axe rapide de la lame d'onde fait un angle α avec la polarisation initiale, le faisceau aura une ellipticité $\tan(\alpha)$ et l'ellipse aura un angle d'orientation α . Si $\alpha = 45^\circ$, la polarisation sera circulaire. Pour contrôler la polarisation tout en gardant l'ellipse fixe, nous gardons la lame quart d'onde alignée avec l'axe rapide selon l'axe vertical (x), et nous varions l'ellipticité en ajustant l'angle de la polarisation incidente sur la lame quart d'onde en tournant une lame demi-onde qui la précède.

Nous quantifions l'ellipticité par le paramètre de Stokes S_3 , défini dans l'équation (1.15). Nous mesurons le dichroïsme de photoélectrons en soustrayant deux images, l'une obtenue avec une polarisation incidente faisant un angle α par rapport à l'axe de la lame quart d'onde, et l'autre avec $-\alpha$. Cette procédure permet de comparer les signaux obtenus avec deux valeurs de S_3 opposées. Le dichroïsme obtenu est un dichroïsme elliptique de photoélectrons (PEELD, PhotoElectron Elliptical Dichroism).

II. 1. c Mesures de la distribution 3D à partir de projections 2D

L'utilisation de champs elliptiques pour ioniser les molécules génère des distributions de photoélectrons 3D n'ayant a priori pas de symétrie cylindrique. Ceci interdit la reconstruction de la distribution 3D à partir d'une projection 2D mesurée par le spectromètre VMI. Il est cependant possible de mesurer la distribution 3D en faisant une reconstruction tomographique. La tomographie est une technique permettant de reconstruire un objet 3D à partir de plusieurs projections bidimensionnelles de cet objet. La tomographie est par exemple couramment utilisée en imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire pour reconstruire des images précises d'organes.

Pour reconstruire la distribution 3D des photoélectrons, nous utilisons le même principe.

Nous effectuons une rotation de la distribution 3D autour de la direction de propagation du laser en tournant l'axe principal de l'ellipse, et mesurons sa projection 2D sur le VMI. Par un algorithme d'inversion iRadon, nous arrivons alors à retrouver la structure exacte 3D grâce à l'ensemble des projections [Wollenhaupt 09].

Ces mesures 3D sont cependant longues à faire car nous avons besoin de mesurer un grand nombre de projections. Mais grâce à notre nouveau système laser de haute puissance et haute cadence, reconstruire la distribution 3D est relativement rapide. Nous mesurons 36 projections pour un temps total d'acquisition de 15 min par 3D-PEELD. De plus, nous avons acquis une caméra S-CMOS de profondeur 16 bits plus sensible et permettant d'enregistrer des séquences d'images sans temps mort. Ainsi chacune des distributions 3D que nous présenterons est enregistré en 15 min à un taux de 20 images par seconde (50 ms d'exposition par image).

Notons que de premières mesures tomographiques de dichroïsme elliptique de photoélectrons avaient été réalisées à Kassel par Lux *et al.* [Lux 15]. Nous les montrons en figure 2.10. Ces mesures ont été effectués dans le (-)-camphre à 398 nm. Elles ne montrent pas de structures très particulières même si on peut deviner une légère torsion dans le cas elliptique, notamment aux faibles p_z .

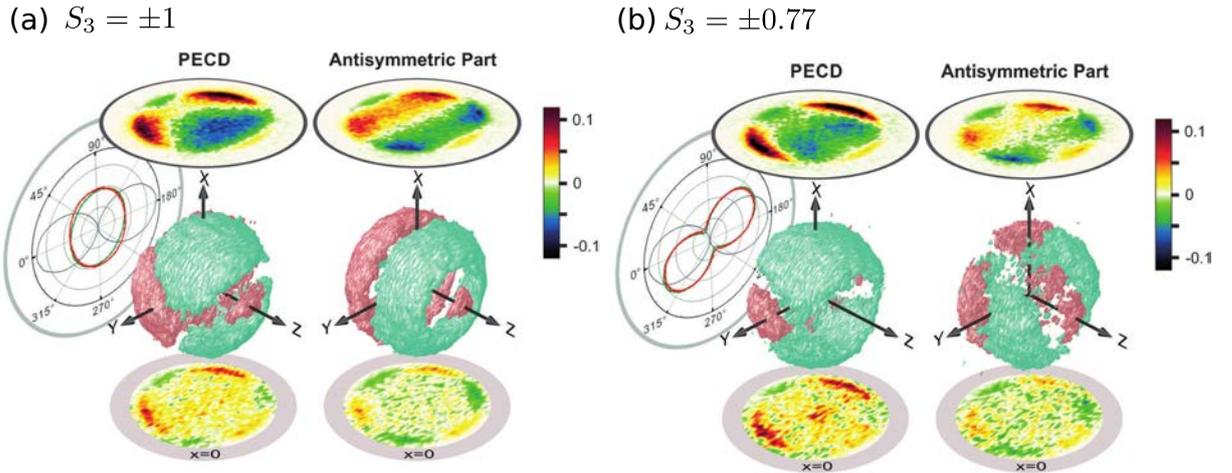


Figure 2.10 – 3D-PECD obtenu par tomographie par Lux *et al.* [Lux 15] dans le (-)-camphre à 398 nm avec $S_3=1$ en (a) et avec $S_3=0.77$. À gauche de (a) et (b), nous avons le PECD obtenu directement en soustrayant les photoélectrons obtenus en polarisation circulaire gauche et droite, tandis qu'à droite nous montrons les données antisymétrisées avant/arrière.

II. 2 Résultats expérimentaux

II. 2. a Distribution 3D du PEELD

Les distributions 3D de photoélectrons obtenues en ionisant la fenchone avec de la lumière polarisée elliptiquement droite et gauche sont appelées $P_R(p_x, p_y, p_z)$ et $P_L(p_x, p_y, p_z)$. Nous définissons la somme et la différence de ces deux distributions comme 3D - PAD = $(P_L + P_R)/2$ et 3D - PEELD = $(P_L - P_R)$. Ces deux quantités devraient être respectivement symétriques et antisymétriques par rapport à l'axe de propagation du laser z. En pratique, nous les symétrisons et les antisymétrisons de force pour corriger les artefacts expérimentaux dus aux imperfections

de mesure (inhomogénéités du détecteur par exemple).

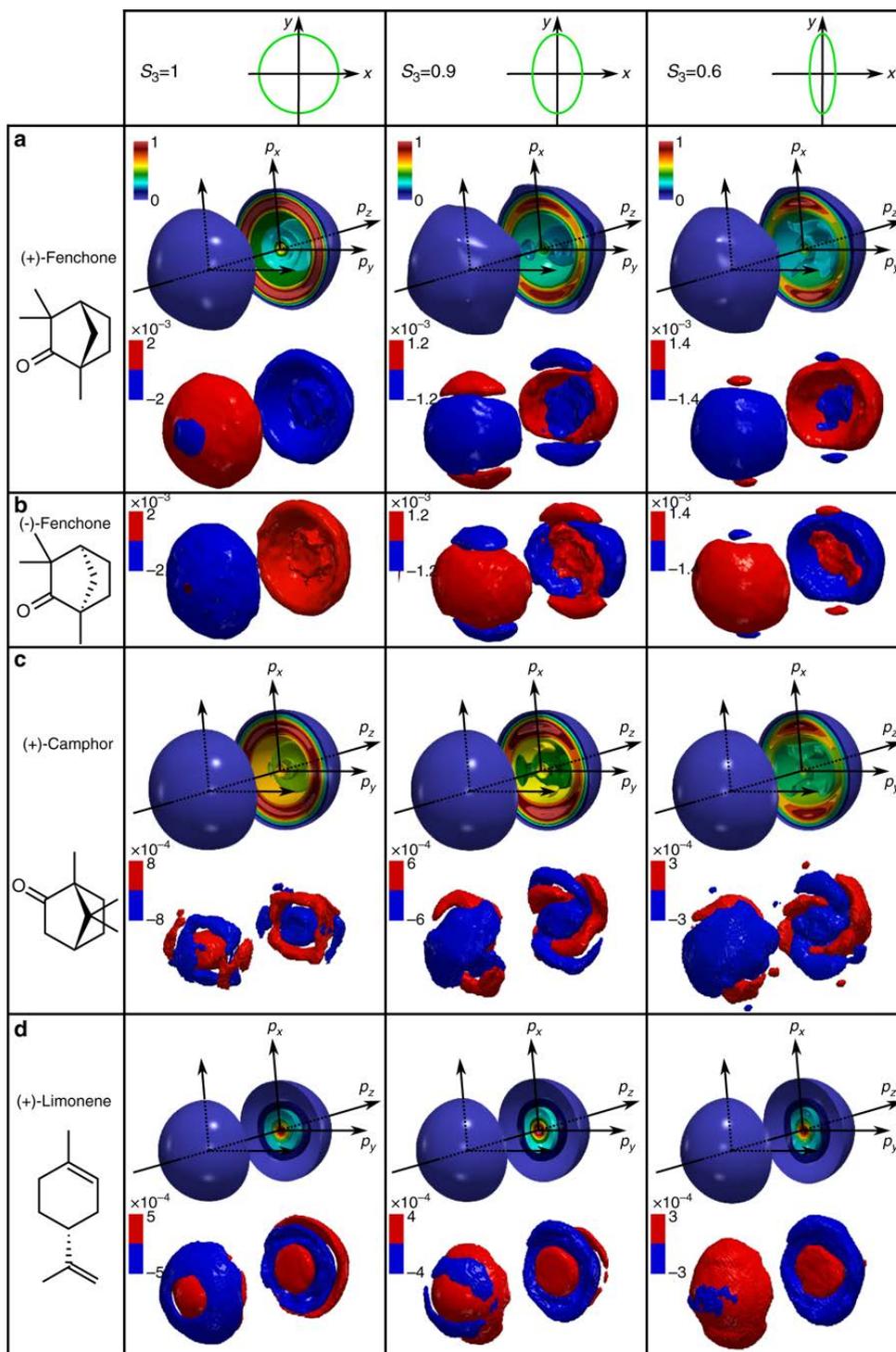


Figure 2.11 – Le 3D-PAD et le 3D-PEELD enregistrés par tomographie dans le VMI obtenus par photoionisation de la (+)-fenchone (a), (-)-fenchone (b), (+)-camphre (c) et (+)-limonène (d) avec des impulsions de 515 nm à $5 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$. Les images sont reconstruites à partir de 36 projections tomographiques enregistrées en faisant tourner l'ellipse laser par pas de 10° autour de l'axe z. Les paramètres de Stokes S_3 des impulsions lasers sont 1 (gauche), 0.9 (milieu) et 0.6 (droite). Les 3D-PEELDs sont normalisés au maximum des 3D-PADs. La figure est tirée de la publication [Comby 18b].

La figure 2.11 montre des isosurfaces des distributions de photoélectrons, pour différentes ellipticités du laser dans les deux énantiomères de la fenchone, le (+)-camphre et le (+)-limonène. Lorsque le laser est polarisé circulairement ($S_3 = 1$), les distributions montrent une symétrie cylindrique presque parfaite autour de p_z . Dans la fenchone (figure 2.11 (a)) la 3D-PAD et le 3D-PEELD présentent un pic autour de 0.25 unités atomiques (équivalent à une énergie de 0.88 eV), caractéristique des photoélectrons émis par l'HOMO de potentiel d'ionisation de 8.72 eV après absorption de 4 photons à 515 nm. Ce processus d'ionisation passe à travers une résonance à 7.2 eV donnant un schéma REMPI [3 + 1]. Le 3D-PEELD est principalement négatif vers l'avant et positif vers l'arrière. Lorsque S_3 diminue de 10 % ($S_3=0.9$), le 3D-PEELD change de signe et des lobes de signes opposés apparaissent (figure 2.11 (a) milieu). Ces mesures montrent que l'asymétrie des photoélectrons avant/arrière émis par REMPI dans des molécules chirales peut changer de signe dès que la lumière devient légèrement elliptique. La 3D-PAD est maximale autour de la direction de l'axe principal de l'ellipse de polarisation du laser. Une torsion apparaît dans le 3D-PEELD dans le plan (p_x, p_y) , et est accentuée lorsque S_3 diminue pour atteindre $S_3 = 0.6$ (figure 2.11 (a) droite). Lorsque l'on ionise l'autre énantiomère de la fenchone (figure 2.11 (b)), le 3D-PEELD change de signe, comme attendu dans une mesure de dichroïsme circulaire, et on constate que la torsion dans le plan (p_x, p_y) est elle aussi inversée.

Cette torsion, qui décrit une forme d'hélice fondamentalement chirale, change de signe par rapport à la partie avant et arrière, mais garde un sens de rotation identique entre ces deux parties. En changeant d'énantiomère et en ne regardant par exemple que la partie avant, la torsion change de sens et de signe.

Cet effet est illustré dans la figure 2.12. Dans la partie avant de la distribution ($z > 0$), la torsion dessine un \mathcal{Z} et est de signe négatif. En ($z < 0$), la torsion dessine aussi un \mathcal{Z} mais de signe positif. En changeant d'énantiomère, ceci revient pour le PECD à changer le sens de propagation et subissant la transformation $z' \rightarrow -z$. Ainsi, en s'imaginant se placer de l'autre côté du plan (x, y) , nous verrions pour les ($z' > 0$) la torsion dessiner un S et être de signe positif. La partie ($z' < 0$) dessinerait aussi un S mais serait de signe négatif.

Ainsi, pour le premier énantiomère et pour la partie ($z > 0$), la torsion dessine un \mathcal{Z} et est de signe négatif; tandis que pour le second énantiomère et pour la partie ($z' > 0$), la torsion un S et est de signe positif. Nous avons donc ici une illustration du changement de signe et de sens de la torsion.

La comparaison des résultats obtenus dans le camphre et la fenchone en figure 2.11 montre que le PEELD est extrêmement sensible à l'isomérisme. Ces deux molécules ne diffèrent que par la position de deux groupes méthyle, qui de plus ne sont pas liés à des carbones asymétriques. Les deux molécules ont des potentiels d'ionisation similaires (8.72 eV pour la fenchone et 8.76 eV pour le camphre) et présentent des 3D-PAD très similaires. Cependant, elles génèrent des 3D-PEELD très différents. Ceci peut être considéré comme une extension au cas elliptique de la sensibilité à l'isomérisme du PECD, déjà observée dans les processus d'ionisation à un photon [Nahon 16] et multiphotonique résonante [Lux 12]. La différence entre le PECD ($S_3 = 1$) et le PEELD ($S_3 < 1$) est spectaculaire dans le camphre, où une torsion nette est observée à $S_3=0.9$ ou 0.6. Dans le limonène, les distributions 3D-PEELD restent beaucoup plus symétriques mais montrent des composantes énergétiques avec des signes opposés, comme cela est souvent observé dans

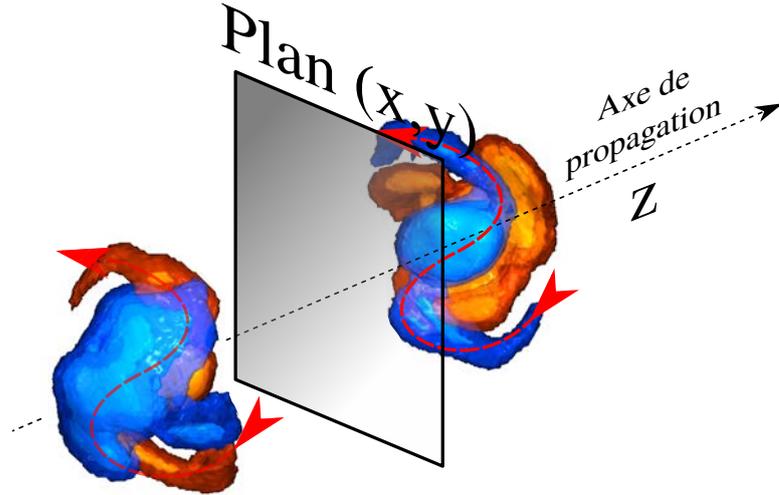


Figure 2.12 – Image d'une torsion observée dans un PEELD. La torsion avant/après le miroir est symétrique en forme mais a un signe opposé.

l'ionisation multiphotonique [Beaulieu 16b]. La composante externe disparaît lorsque l'ellipticité du laser diminue.

En conclusion de ces mesures, l'ionisation multiphotonique résonante de molécules chirales par des impulsions lasers polarisées elliptiquement produit des distributions d'électrons extrêmement sensibles à l'ellipticité, et qui dépendent beaucoup de la molécule considérée. Ces distributions 3D sont très riches en informations spectroscopiques, et constituent donc un très bon outil de comparaison pour les études théoriques (voir par exemple [Artemyev 15] et [Müller 18]). Cependant le caractère tridimensionnel de l'information rend l'analyse complexe. Nous simplifions donc le problème dans la suite en considérant des distributions intégrées 1D et 2D.

II. 2. b Distribution 1D et 2D du PEELD

Les isosurfaces 3D du PEELD permettent de résoudre la dépendance énergétique et angulaire du processus de photoionisation, mais rendent difficile l'estimation de l'asymétrie globale avant/arrière. Nous avons donc calculé le facteur d'asymétrie habituellement défini dans les études de PECD comme étant le double de la différence entre le nombre d'électrons émis dans les hémisphères F avant et B arrière, normalisé par le signal moyen par hémisphère :

$$G = 4 \left(\frac{F - B}{F + B} \right) \quad (2.5)$$

L'évolution de G en fonction de S_3 est illustrée en figure 2.13 (a), à une intensité de $1 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$. Lorsque S_3 est faible (typiquement $|S_3| < 0.5$), l'asymétrie augmente linéairement avec S_3 . Lorsque S_3 atteint ~ 0.6 , l'asymétrie diminue, change de signe et maximise en polarisation circulaire ($S_3 = \pm 1$). Dans la fenchone, le maximum de $|G|$ est atteint lorsque le rayonnement ionisant est circulaire, mais dans le camphre et le limonène l'asymétrie est plus élevée en lumière elliptique, autour de $S_3 \sim \pm 0.6$.

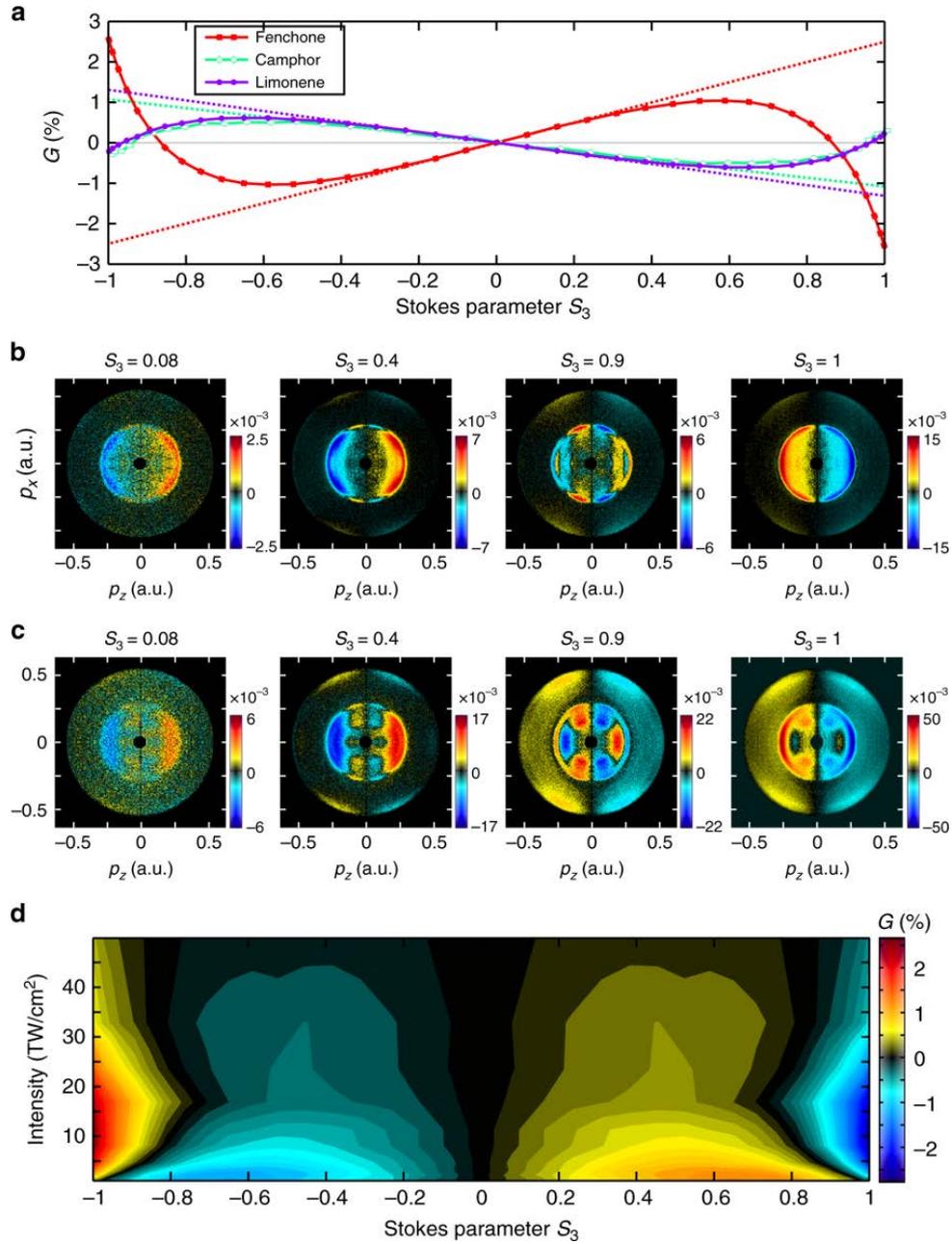


Figure 2.13 – Dépendance en ellipticité et en intensité du PEELD. (a) Évolution de l’asymétrie avant/arrière G en fonction de S_3 , dans la (+)-fenchone (carrés rouges), (+)-camphre (diamants verts), et (+)-limonène (cercles violets), à $5 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$. Les lignes pointillées sont une extrapolation basée sur le comportement linéaire à faible S_3 . (b), (c) Projections du 3D-PEELD de la (+)-fenchone dans le plan (p_x, p_z) , à $5 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ (b) et $1.7 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ (c). L’axe z est la direction de propagation du laser tandis que l’axe x est l’axe principal de l’ellipse, et le détecteur VMI se trouve dans le plan (x, z) . Les projections (p_x, p_z) résultent de l’intégration sur l’axe du temps de vol (y) du VMI. (d) Évolution de la dépendance en ellipticité de l’asymétrie avant/arrière G avec l’intensité laser dans la (+)-fenchone. La figure est tirée de la publication [Comby 18b].

Comment expliquer cette variation de l’asymétrie avant/arrière dans l’ionisation avec S_3 ? Dans les trois espèces moléculaires considérées ici, l’absorption résonnante de trois photons à 515 nm (2.4 eV) excite les molécules dans des états de Rydberg, à partir desquels elles sont pho-

toionisées par absorption supplémentaire d'un photon. Nous avons vu dans la partie précédente que l'excitation d'états de Rydberg par des champs polarisés linéairement et circulairement produisait des PECD différents, en raison de l'anisotropie d'excitation. Nous nous trouvons ici dans un régime intermédiaire dans lequel le champ électrique du laser est polarisé elliptiquement. Ce champ peut être décomposé en une somme d'un champ linéaire et d'un champ circulaire, la contribution relative de ce dernier étant proportionnelle à S_3 . Lorsque S_3 est faible, la contribution de la composante linéaire est dominante. De plus, un laser polarisé linéairement est plus efficace pour l'excitation multiphotonique qu'un laser polarisé circulairement : les processus non-linéaires sont sensibles à la valeur du champ électrique, qui est $\sqrt{2}$ fois plus faible pour un champ circulaire que pour un champ linéaire. Ainsi, la transition multiphotonique vers les états de Rydberg implique très probablement trois photons polarisés linéairement. À partir de ces états de Rydberg, les molécules peuvent être ionisées par absorption d'un photon linéaire, ce qui ne conduit à aucun dichroïsme, ou d'un photon circulaire, produisant une asymétrie longitudinale de photoélectrons. Étant donné les asymétries observées, nous sommes donc dans un schéma REMPI-PEELD à [3 photons linéaires +1 photon circulaire]. L'ionisation peut être considérée comme une ionisation à un photon d'un ensemble de molécules préalablement alignées lors de l'excitation. Dans ce régime à un photon, le PECD augmente linéairement avec S_3 comme ça a déjà été montré dans le domaine XUV [Nahon 06].

Cette description est correcte dans les trois molécules étudiées jusqu'à $|S_3| < 0.4$. Cette interprétation est d'ailleurs confirmée par l'évolution des distributions angulaires 2D avec S_3 . La figure 2.13 (b) montre les projections (p_x, p_z) du 3D-PEELD de la fenchone mesurées par le VMI, en fonction de l'ellipticité laser. La distribution est normalisée par le maximum de la projection de la 3D-PAD : $2(L - R) / \max(L + R)$. L'image PEELD mesurée dans un champ quasi-linéaire ($S_3 = 0.08$) a une forme similaire à celle mesurée avec $S_3 = 0.4$, ce qui indique que les orientations moléculaires sélectionnées par l'excitation sont similaires dans les deux cas. En extrapolant la tendance linéaire de G, nous pouvons prédire la valeur de l'asymétrie qui serait obtenue en utilisant la lumière circulaire ($S_3 = 1$) pour ioniser les molécules photoexcitées par trois photons polarisés linéairement (ligne pointillée sur la figure 2.13 (a)) : 2.3% pour la (+)-fenchone, -1.3% pour le (+)-camphre, et -1.0% pour le limonène. Ces valeurs peuvent servir de référence pour les calculs théoriques modélisant à la fois la photoexcitation et l'ionisation des molécules chirales tels que [Artemyev 15, Goetz 17, Müller 18].

Au-delà de $|S_3| \sim 0.4$, les photons de polarisation circulaire commencent à jouer un rôle significatif dans l'étape de photoexcitation, modifiant la distribution d'orientation des molécules photoexcitées. Ceci influence fortement le dichroïsme, induisant un changement de signe dans l'asymétrie et une forte augmentation lorsque la polarisation circulaire est atteinte. Remarquablement, les variations de l'asymétrie avant/arrière au voisinage des polarisations circulaires sont très fortes : la baisse de $|S_3|$ de 1 à 0.9 induit une baisse de l'asymétrie de -2.6% à -0.4%. C'est très différent du comportement observé autour de la polarisation linéaire, où augmenter $|S_3|$ de 0 à 0.1 n'augmente l'asymétrie que de 0.25%.

Encore une fois, nous interprétons cela comme le résultat de l'efficacité supérieure des photons polarisés linéairement dans le processus d'excitation multiphotonique. Lorsque l'état de polarisation passe de linéaire ($|S_3|=0$) à $|S_3| = 0.1$, nous constatons que le rendement d'ionisa-

tion total est à peine affecté, diminuant de 0.7%. Ceci indique que les photons de polarisation circulaire sont principalement absorbés dans la dernière étape du processus REMPI $[3 + 1]$ et n’influencent pas la distribution d’orientation des molécules photoexcitées. En revanche, lorsque $|S_3|$ passe de 1 à 0.9, la probabilité d’ionisation augmente de 40% : les photons polarisés linéairement jouent un rôle important dans la photoexcitation dès qu’ils sont présents, modifiant la distribution de photoexcitation et ainsi l’asymétrie avant/arrière de l’éjection des photoélectrons. Ceci est confirmé par l’observation des projections du 3D-PEELD (figure 2.13 (b)) : leur forme est très différente lorsque l’état de polarisation passe de circulaire à $S_3 = 0.9$.

Les résonances du REMPI à $2.4 \text{ eV} \times 3 = 7.2 \text{ eV}$ sont proches du seuil d’ionisation, où la densité d’états est élevée. Des décalages énergétiques par effet Stark peuvent donc se produire facilement lorsque l’intensité du laser augmente, modifiant les états atteints par absorption de 3 photons et donc les orientations moléculaires sélectionnées. Ceci apparaît clairement sur la figure 2.13 (c) qui représente les distributions PEELD projetées sur le spectromètre VMI lorsque l’intensité est augmentée à $1.7 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$. La contribution de l’anneau extérieur, associée à l’ionisation à 5 photons de l’orbitale HOMO, augmente fortement, mais sa forme reste assez indépendante de l’ellipticité. La composante centrale, associée à l’ionisation à $[3 + 1]$ photons de l’orbitale HOMO, est beaucoup plus structurée qu’à faible intensité. Cette structuration est la signature de la participation d’autres états excités décalés par effet Stark dans le processus d’ionisation. De fortes variations du PECD multiphotonique dans un schéma REMPI $[2+1']$ en fonction des états intermédiaires peuplés ont notamment été étudiées par Kastner *et al.* [Kastner 17] en utilisant de la lumière accordable. L’influence de ces états intermédiaires a même mené à une étude théorique menée par Goetz *et al.* [Goetz 19], qui incluent une simulation d’expérience de contrôle cohérent (à la Brumer-Shapiro [Shapiro 03]) pour maximiser le PECD et arrivent à une valeur théorique de 68%. Comme dans le cas de faible intensité, la forme de la projection PEELD associée à l’ionisation $[3 + 1]$ de la HOMO varie très peu avec l’ellipticité tant que $|S_3| < 0.4$, alors qu’elle varie considérablement entre $S_3 = 0.9$ et 1. Ceci indique que nos conclusions sur l’influence de l’excitation par des photons polarisés linéairement ou circulairement sont aussi valables à haute intensité.

Afin de dresser un tableau complet de la dépendance du PEELD en fonction de l’intensité dans la fenchone, nous avons étudié l’évolution de la variation du facteur d’asymétrie G avec l’ellipticité (figure 2.13 (d)). À intensité faible, l’asymétrie maximise lorsque le champ laser est elliptique, autour de $S_3 = 0.6$. Dès que l’intensité atteint quelques $10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$, un maximum piqué apparaît en polarisation circulaire. Lorsque l’intensité augmente encore, l’asymétrie globale diminue, ce qui reflète la transition vers le régime d’ionisation à champ fort dans lequel l’influence du potentiel chiral devient moins importante [Beaulieu 16b].

II. 3 Conclusion et perspectives du PEELD

L’influence de l’ellipticité du laser sur l’ionisation multiphotonique résonante de molécules chirales avait été étudiée dans quelques travaux précédents [Lux 15, Miles 17], mais les effets observés étaient beaucoup plus faibles que ceux que nous avons mis en lumière. En fait, l’utilisation d’une source laser à haute cadence a joué un rôle majeur dans notre étude, puisque ceci

nous a permis de réaliser des mesures systématiques en fonction des paramètres importants (ellipticité, intensité laser, espèce moléculaire). Cependant, la masse de données collectées, et leur caractère multidimensionnel, amènent à devoir réaliser des traitements adéquats pour dégager des tendances et les interpréter. En mesurant précisément les distributions 3D de photoélectrons, nous avons montré que le PEELD varie rapidement avec S_3 et dépend aussi grandement de la molécule étudiée. Nous avons également observé de forts effets de torsion des distributions de 3D-PEELD dans le plan de polarisation de la lumière, dont le sens s'inverse avec l'énantiomère. Cette sensibilité structurelle résulte de la sensibilité naturelle du PECD, démontrée dans de nombreuses expériences d'ionisation à un photon [Nahon 16], à laquelle s'ajoute l'influence de résonances qui sont spécifiques à chaque espèce moléculaire. En réduisant la dimensionnalité des données à 1D et 2D, nous avons interprété la quasi-linéarité du PEELD dans une large gamme de paramètres de Stokes $|S_3| < 0.4$, et ses variations rapides autour de la polarisation circulaire, comme le résultat de la domination des photons polarisés linéairement dans l'étape de photoexcitation. Enfin, nous avons montré que le PEELD était très sensible à l'intensité du laser, l'asymétrie avant/arrière pouvant même s'inverser à certaines ellipticités lorsque l'on fait varier l'intensité. L'ensemble des données présentées ici constitue un banc d'essai idéal pour le développement des calculs de PECD multiphotonique. Au delà de cet aspect fondamental, nous allons voir au chapitre suivant que le PEELD ouvre également la voie à une nouvelle méthode d'analyse de mélanges chimiques chiraux.

Chapitre 3

Détermination rapide d'excès énantiomérique

Le scandale sanitaire de la thalidomide dans les années 1950 a révélé au grand public l'importance de la chiralité. En effet, la thalidomide est chirale et existe sous deux formes. L'un des énantiomères est un anti-nauséeux, massivement prescrit aux femmes enceintes. Cependant il s'est avéré que l'autre énantiomère était un poison aux effets tératogènes. Les comprimés vendus contenant un mélange des deux énantiomères (mélange racémique), plusieurs dizaines de milliers de bébés sont nés avec des malformations. Cette affaire a mis en lumière l'importance de la chiralité en pharmacologie. Plus de 60 ans après, l'analyse chirale reste un sujet critique, puisque cette question s'est notamment posée récemment avec l'affaire du Levothyrox en France. Global Industry Analysts estime qu'en 2022, 95 % des médicaments sur le marché seront chiraux, et que le marché des technologies chirales sera de 7 milliards d'euros. La purification et l'analyse chirale ont longtemps été évitées par l'industrie pharmaceutique, mais sont en train de devenir incontournables. Il est fort probable que les autorités finissent par rendre obligatoire l'étude chirale de tous les nouveaux composés, et imposent le « chiral switch » de certaines molécules existantes, c'est-à-dire le passage de la forme racémique à la forme énantiopure après étude thérapeutique. Cela nécessite la mise en place de moyens de production dédiés, mais aussi d'outils de mesure et de contrôle de la chiralité. La US Food and Drug Administration a d'ailleurs entamé une vaste campagne pour convaincre l'industrie pharmaceutique d'implémenter des Technologies d'Analyse des Process, dans lesquels la mesure continue, en temps réel, des paramètres des réactions chimiques (comme la composition chirale) doit être réalisée pendant la production pour améliorer la qualité des produits et minimiser les rejets, suivant l'un des 12 principes de la Green Chemistry. Au-delà du marché pharmaceutique, la chiralité joue un rôle prépondérant en agro-chimie (70 % des insecticides et 40 % des pesticides sont chiraux), et en parfumerie et agro-alimentaire. Deux énantiomères d'une même molécule peuvent en effet avoir des odeurs ou des goûts différents. La mesure de la composition chirale permet de distinguer des composés naturels de composés de synthèse, et même de déterminer l'origine géographique d'une huile essentielle ou d'un vin. La mesure chirale a donc un grand rôle à jouer dans la traçabilité et la lutte contre la contrefaçon.

I Méthodes pour déterminer l'excès énantiomérique

De nombreuses techniques existent pour réaliser l'analyse de molécules chirales. La pureté d'un mélange énantiomérique se caractérise par l'excès énantiomérique, défini comme le rapport des quantités des deux, en pourcentage :

$$ee = 100\% \times \frac{(+)-(-)}{(+)+(-)} \quad (3.1)$$

où (+) et (-) représentent la quantité de chacun des énantiomères. Nous passons en revue dans cette partie les principales techniques utilisées actuellement pour mesurer l'*ee*.

Nous abordons d'abord la première technique qui a permis de révéler la chiralité à l'échelle moléculaire.

Pouvoir rotatoire (ORD) Au début du XIX^{ème} siècle, Biot a observé qu'une lumière polarisée linéairement a son plan de polarisation qui tourne après avoir traversé un milieu contenant des molécules chirales. Le sens de rotation (positif/négatif) a ainsi donné les préfixes pour les distinguer les énantiomères qui sont précédés de (+)– et (–)–. Le sens de rotation, qui peut être aussi décrit comme tournant vers la droite, ou vers la gauche du point de vue de l'observateur recevant la lumière, a aussi créé les adjectifs lévogyre et dextrogyre issu du latin *laevus* (« du côté gauche »), *dexter* (« du côté droit ») et *gyro* (« je tourne ») pour qualifier les énantiomères.

Cet effet, appelé activité optique ou pouvoir rotatoire, est dû à une différence de l'indice de réfraction du milieu lorsqu'il est traversé par une lumière polarisée circulairement droite ou gauche. En effet, une polarisation linéaire peut être décrite comme la superposition de deux polarisations circulaires opposées de même amplitude. La phase entre les deux polarisations définit la direction de polarisation du rayonnement. Ainsi, en traversant un milieu chiral, les deux composantes circulaires subissent des déphasages différents, et la polarisation linéaire tourne. Si l'activité optique d'un composé énantiopur est connue, alors la mesure de l'activité optique d'un échantillon inconnu permet d'en déterminer l'excès énantiomérique, via une simple relation de proportionnalité.

Cette technique est très facile à mettre en place, peu coûteuse, et est donc encore très répandue dans le milieu industriel. Les excès énantiomériques des échantillons de (+/–)-fenchone livrés par Sigma-Aldrich, que nous avons largement employés dans cette thèse, sont notamment caractérisés par cette technique. Cependant cette technique est peu sensible, car la différence d'indice de réfraction entre une polarisation droite et gauche est causée par des interactions dipolaire magnétiques, dont l'amplitude est généralement bien plus faible que celle des transitions dipolaires électriques. Pour pouvoir observer un effet significatif, il est donc nécessaire d'effectuer des mesures en phase condensée, avec parfois l'utilisation d'un solvant. Des effets de complexation [Horeau 69] peuvent alors intervenir et rendre l'activité optique pas tout à fait proportionnelle à l'excès énantiomérique. De façon similaire, les solvants peuvent induire des perturbations sur la mesure, qui ne peuvent être prédites qu'au coût d'importantes simulations numériques.

I. 1 Techniques migratoires

Nous présentons maintenant les techniques de référence pour faire de la séparation chirale, qui permettent aussi une détermination de l'excès énantiomérique.

Chromatographie sur colonne Une des techniques actuelles les plus utilisées est sans doute la chromatographie sur colonne. Dans une chromatographie sur colonne standard, un échantillon est injecté dans une colonne où sont placées des microbilles de silice. L'échantillon à analyser est entraîné par un éluant le long de la colonne. Le temps de migration dans la colonne est propre à chaque espèce chimique car il dépend de l'affinité de la molécule avec les billes de silice. On peut donc séparer différentes espèces en fonction de leur temps de sortie de la colonne.

A priori ces colonnes sont achirales, mais il est possible de fonctionnaliser les billes de silice en leur accrochant des molécules chirales. Ainsi, au cours de la migration, l'interaction entre les molécules chirales à analyser et celles fixées sur les billes de silice, sera différente selon que les molécules à analyser sont (+) ou (-). Deux énantiomères possèdent donc deux vitesses de diffusion différentes à travers la colonne, ce qui permet de les séparer. En mesurant la quantité recueillie de chaque énantiomère, il est possible de connaître leurs proportions respectives et de mesurer un excès énantiomérique.

GCxGC-TOFMS : Chromatographie bidimensionnelle en phase gaz avec détection par spectromètre de masse à temps de vol En phase gaz, la technique de référence pour la détermination de l'*ee* est le GCxGC-TOFMS (double chromatographie en phase gaz, couplée à un spectromètre de masse à temps de vol) qui permet d'obtenir des précisions de 0.1%. Une première colonne, de quelques dizaines de mètres de longueur, permet d'effectuer une première séparation lente des différentes espèces. Les molécules sortant de cette colonne dans un laps de temps donné (quelques secondes) sont condensées (par exemple par cryogénéisation), puis évaporées et renvoyées dans une seconde colonne plus courte (quelques dizaines de cm), où elles sont séparées. Un spectromètre de masse permet d'enregistrer la masse de chaque espèce en sortie, et de tracer une cartographie bidimensionnelle de la chromatographie, selon le temps de diffusion dans la première et la seconde colonne. Cette technique a un très grand pouvoir analytique, et permet de mesurer des échantillons complexes. Cependant, il n'y a pas de colonne chirale universelle, et il faut donc choisir les sélecteurs chiraux convenables en fonction des espèces étudiées. De plus, les colonnes ont une durée de vie limitée et doivent être régulièrement remplacées. Enfin, la vitesse de mesure est intrinsèquement limitée par le temps de migration des molécules dans la première colonne, qui prend typiquement quelques dizaines de minutes, ce qui rend impossible le suivi en continu de l'*ee*.

I. 2 Techniques optiques - dichroïsmes circulaires

La première technique qui a mis en évidence la chiralité est une technique optique : le pouvoir rotatoire. De nombreuses autres techniques optiques ont été ensuite développées pour mesurer l'excès énantiomérique toujours plus précisément, en faisant interagir du rayonnement polarisé circulairement et des molécules chirales – les techniques chiroptiques. Dans la plupart des

cas, il s'agit de mesurer la différence de signal obtenu en soumettant le milieu à un rayonnement polarisé circulairement gauche ou droite, c'est-à-dire un dichroïsme circulaire (CD).

Les techniques chiroptiques couvrent l'ensemble du spectre moléculaire (figure 3.1), utilisant des photons dans les micro-ondes pour sonder des transitions rotationnelles (MCD), dans l'infrarouge pour les transitions vibrationnelles (VCD), le visible-ultraviolet pour les transitions électroniques (ECD), et l'ultraviolet extrême pour des transitions ionisantes (PECD). Nous présentons dans la suite ces effets suivant l'ordre chronologique dans lequel ils ont été mesurés.

Origine des dichroïsmes circulaires Dans le cas du MCD, VCD et ECD, la description quantique de l'interaction est sensiblement la même. On résout l'équation de Schrödinger dépendante du temps par la théorie des perturbations, appliquée à la molécule qui présente un état fondamental $|\phi_0\rangle$ et des états excités $|\phi_n\rangle$. La perturbation causée par le champ électromagnétique (\vec{E}, \vec{B}) oscillant à la pulsation ω est décrite par l'Hamiltonien d'interaction : $H^1 = -\hat{\mu}\vec{E} - \hat{m}\vec{B}$ où $\hat{\mu}$ est l'opérateur moment dipolaire électrique et \hat{m} est l'opérateur moment dipolaire magnétique. Il est possible de montrer que la valeur moyenne du dipôle de transition entre le fondamental et un état excité de la molécule chirale dépend du sens de rotation \pm du champ électromagnétique, et s'écrit¹ :

$$\langle \hat{\mu}^\pm \rangle \propto \sum_{n \neq 0} \frac{\omega_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \cdot \mu_{0n} \cdot m_{0n} \cdot \vec{B}^\pm \quad (3.2)$$

où $\hbar\omega_{n0}$ est la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité n , μ_{0n} et m_{0n} sont les valeurs moyennes des opérateurs de moments dipolaires électrique et magnétique : $\mu_{0n} = \langle \phi_0 | \hat{\mu} | \phi_n \rangle$ et $m_{0n} = \langle \phi_0 | \hat{m} | \phi_n \rangle$.

Nous voyons ainsi bien apparaître le terme dipolaire magnétique couplé au faible champ magnétique expliquant la faible efficacité du CD. Cette rapide description théorique du CD permet de mieux saisir les principaux aspects des techniques que nous présentons maintenant.

Dichroïsme circulaire électronique (ECD) Une des premières formes de dichroïsme circulaire employées pour identifier des énantiomères fut le dichroïsme circulaire électronique d'absorption, lié à une différence de probabilité d'absorption d'un rayonnement visible-UV polarisé gauche ou droite. De part sa simplicité, elle est encore très employée aujourd'hui.

Tout comme l'activité optique, l'ECD fournit des signaux faibles car il repose sur une transition dipolaire magnétique² (3.2). Il existe d'ailleurs un lien entre l'activité optique et l'ECD. Au voisinage d'un pic d'absorption, là où l'absorption CD augmente, Aimé Cotton a observé en 1896 un changement de signe rapide de l'activité optique. Ce changement de signe autour d'une résonance s'explique par la dépendance en $\omega_{n0}/(\omega^2 - \omega_{n0}^2)$ du dipôle, où ω est la pulsation de la lumière et ω_0 la pulsation de la résonance.

La technique d'ECD est proposée sous diverses versions par des entreprises de chimie analytique telles que Jasco ou Biotools. Ce procédé est cependant assez peu efficace (10^{-4} de l'absorp-

1. voir par exemple <http://www.mertenlab.de/teaching/>, Chiroptical Spectroscopy – Theory and Applications in Organic Chemistry

2. ou quadrupolaire électrique, mais elle n'est pas présentée dans l'équation (3.2)

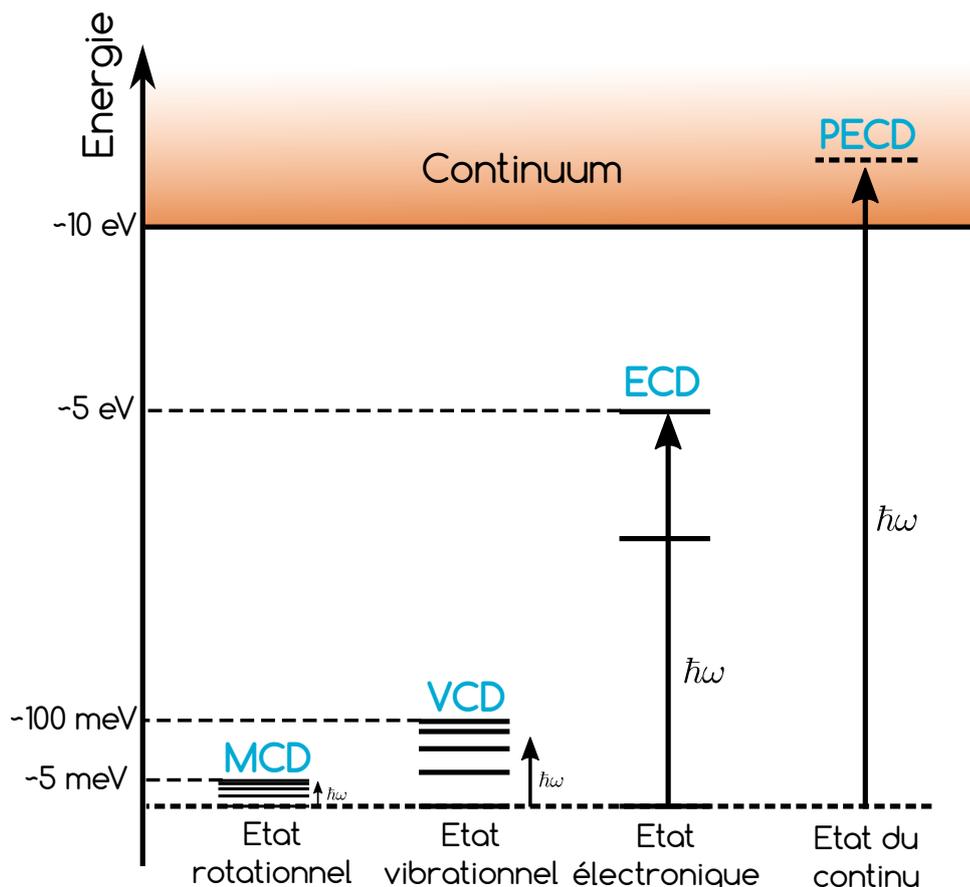


Figure 3.1 – Listes des principaux dichroïsmes circulaires selon l'énergie de la transition sondée. Les énergies les plus faibles sont associées aux états rotationnels (MCD à ~ 5 meV) dans le domaine micro-onde. Il vient ensuite les transitions vibrationnelles (VCD à ~ 100 meV) dans l'infrarouge profond. Après, viennent les transitions électroniques sondées dans le visible/ultraviolet (ECD à ~ 5 eV). Enfin, les transitions vers les états continus où la molécule est ionisée (PECD à ~ 10 eV).

tion) et se limite donc aux échantillons liquides. De plus, l'ECD est plus efficace dans l'UV. Or, le rayonnement UV a tendance à photoactiver les molécules et modifier leurs structures. Il peut aussi y avoir des problèmes liés à la solvatation de la molécule qui peut modifier sa signature chirale.

Dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD) L'intérêt du dichroïsme circulaire d'absorption a été renouvelé dans les années 1970 lorsque le CD infrarouge a révélé des transitions entre les états vibrationnels possédant des signatures chirales uniques.

Origine du VCD Il peut apparaître au premier abord paradoxal qu'une excitation vibrationnelle puisse produire un dichroïsme circulaire. En effet, dans l'équation (3.2) le CD est déterminé par le terme $m_{0n} = \langle \phi_0 | \hat{m} | \phi_n \rangle$, où 0 et n font référence à l'état fondamental et l'état excité n . Les transitions sondées en VCD ont lieu entre des niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental de la molécule. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) très couramment utilisée, les degrés de liberté électronique et vibrationnel sont découplés, et les niveaux vibrationnels fondamental et excités d'un même état électronique sont associés à la même

fonction d'onde électronique. Par conséquent, le terme m_{00} est nul. Aucun VCD n'est donc permis dans l'approximation BO. En quittant cette approximation, le mouvement des noyaux influe sur le mouvement des électrons. Il apparaît ainsi un courant électronique [Nafie 97] lors de l'excitation vibrationnelle, qui peut comporter une composante rotationnelle (*curl*) créant un dipôle magnétique non-nul. Il en résulte alors une absorption différente selon le sens de rotation de la polarisation lumineuse, et donc un dichroïsme circulaire vibrationnel.

Détection synchrone du VCD La faiblesse des effets de dichroïsme circulaire comme le VCD nécessite de développer des outils expérimentaux appropriés (voir figure 3.2). Il est en effet difficile d'avoir un signal convaincant en faisant simplement la soustraction des signaux obtenus en polarisations circulaires gauche et droite. Pour extraire le signal du bruit, on peut procéder à une modulation rapide de l'état de polarisation (avec un modulateur électro-optique ou acousto-optique par exemple, à une fréquence typique de quelques dizaines de kHz) et filtrer le signal mesuré sur la fréquence de modulation f_{mod} pour extraire la composante significative du bruit. En effet, seul le signal chiral, qui dépend de l'état de polarisation du laser, aura une composante qui oscillera à f_{mod} . Ce type de filtrage peut être réalisé par transformée de Fourier, ou en utilisant une détection synchrone.

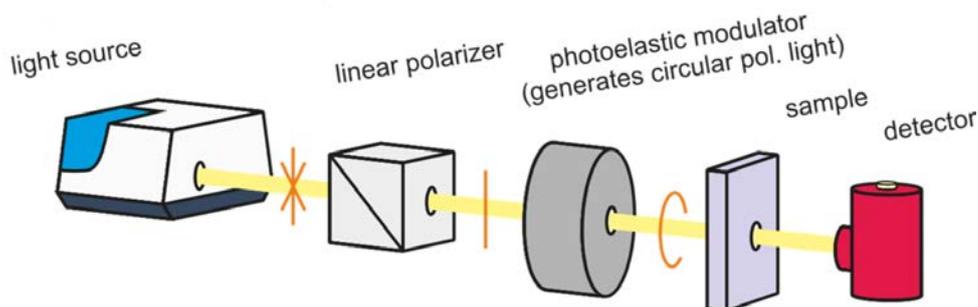


Figure 3.2 – Schéma de principe de mesure d'un VCD à l'aide d'un modulateur acousto-optique pour moduler rapidement l'état de polarisation. La figure est reprise des cours de Merten.Lab de l'université de la Ruhr de Bochum (<http://www.mertenlab.de/teaching/>).

Commercialisation du VCD Le VCD est aujourd'hui utilisé dans des instruments commerciaux pour analyser des échantillons chiraux avec une très grande précision ($\sim 1\%$) et permet de suivre l'*ee* en temps réel [Guo 05, Mower 18]. L'un des gros points forts du VCD est que les molécules sondées restent dans leur état électronique fondamental. Ceci permet de réaliser des calculs quantitatifs de VCD à partir de logiciels de chimie quantiques standards (comme Gaussian), et même de déterminer la configuration absolue de molécules [Holzwarth 74, Nafie 76, Batista 15]. Cependant le VCD reste un effet faible qui nécessite de travailler en phase condensée, ce qui pose de nombreux problèmes liés à l'influence du solvant sur les signaux.

Dichroïsme circulaire micro-onde Dans le domaine micro-onde, deux spectroscopies sont à distinguer. La première, le MCD est un CD classique (de type dipolaire magnétique) qui

sonde les différences d'absorption dans les transitions rotationnelles. La seconde est basée sur un mélange à 3 ondes, est elle un phénomène purement dipolaire électrique, donc d'amplitude de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs. Nous montrons un schéma en figure 3.3 pour faire la distinction des deux.

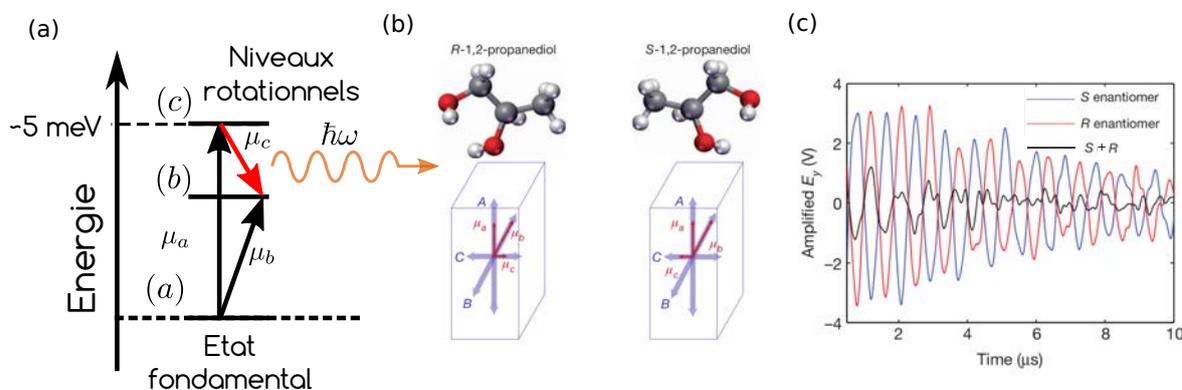


Figure 3.3 – (a) Schéma de principe de mesure de MCD et celui du mélange à 3 ondes. Le MCD ne vient sonder qu'un état (transition μ_a ou μ_b), tandis que le mélange à trois ondes vient peupler deux états et "écoute" la fréquence de transition entre les deux μ_c . (b) Schématisation des dipôles dans une molécule propanediol. La direction du dipôle μ_c s'inverse en prenant l'autre énantiomère. (c) Signal émis dans les deux énantiomères. Nous observons un changement du signe du champ électrique émis en fonction de l'énantiomère (rouge et bleu), qui s'annule si l'échantillon gazeux est racémique (noir). La figure est adaptée de Patterson et al. [Patterson 13b].

MCD classique Le MCD classique est a priori similaire conceptuellement à l'ORD et au VCD. Il vient mesurer une différence d'absorption entre différents niveaux rotationnels. Cependant, à ces longueurs d'onde quasi millimétriques ($5 \text{ meV} \equiv 0.25 \text{ mm}$), les dimensions de la molécule par rapport à la longueur d'onde de la lumière deviennent si petites que la molécule ne ressent pas efficacement l'hélicité du faisceau lumineux polarisé circulairement [Salzman 97]. Finalement, le MCD direct est difficilement mesurable, mais il permet d'introduire le mélange à trois ondes, une technique de mesure chirale dans le domaine micro-onde, bien plus efficace.

Mélange à trois ondes Pour observer la signature chirale, une expérience de mélange à trois ondes a été effectuée par Patterson *et al.* [Patterson 13b]. Nous en présentons le principe en figure 3.3 (a). Deux ondes excitatrices sont accordées sur les transitions $a \rightarrow b$, et $a \rightarrow c$, et l'une onde issue de la transition $c \rightarrow b$ est analysée. Les dipôles associés à ces trois transitions sont respectivement $\vec{\mu}_a$, $\vec{\mu}_b$ et $\vec{\mu}_c$. Il est possible de montrer que l'onde émise dépendra alors du produit mixte $\vec{\mu}_a \cdot (\vec{\mu}_b \times \vec{\mu}_c)$. Ce produit mixte est fondamentalement chirale, et le vecteur $\vec{\mu}_c$ change de signe en changeant d'énantiomère (voir figure 3.3 (b)). La mesure expérimentale de l'amplitude du champ émis correspondant à la transition $c \rightarrow b$ est montrée en figure 3.3 (c) : nous observons un parfait changement de signe en passant d'un énantiomère à l'autre.

Ce signal est issu d'une pure transition dipolaire électrique $c \rightarrow b$ et la signature chirale se mesure à travers la phase et l'amplitude du champ électrique émis qui permet de remonter à la chiralité de l'échantillon analysé à travers le signe et l'amplitude du champ électrique.

Cette technique a ainsi permis d'obtenir des précisions de l'ordre de 1% sur l'excès énantiomérique [Patterson 13a] et de distinguer des conformères, des isomères, ou des isotopologues [Patterson 14, Shubert 14].

Si elle paraît simple conceptuellement à mettre en œuvre, cette méthode nécessite un savoir-faire particulier. D'une part, pour effectuer des mesures rapides il faut produire des impulsions micro-ondes très large bande. Ensuite, alors que le détecteur est une simple antenne, il faut y associer un oscilloscope à haute bande passante, qui est très coûteux (plusieurs centaines de milliers d'euros). Enfin, pour déterminer quel énantiomère est mesuré, il faut pouvoir assigner la phase absolue du signal détecté, qui nécessite notamment de connaître précisément la position de la source. Ce dernier point est en pratique particulièrement délicat.

Dichroïsme circulaire de photoélectron (PECD) Nous avons vu au chapitre précédent que le dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD) produisait des asymétries très importantes (de l'ordre de 1-10 %), supérieures de plusieurs ordres de grandeur aux autres formes de CD. Le PECD possède donc un fort potentiel pour l'analyse chirale en phase gazeuse. Les mesures utilisant du rayonnement synchrotron (ionisation à un photon XUV) ont démontré la possibilité de mesurer un excès énantiomérique avec une précision absolue supérieure à 1 % [Nahon 16]. Des expériences reposant sur l'ionisation multiphotonique par lasers femtosecondes (REMPI-PECD) ont aussi obtenu des précisions supérieures à 1 % en 10 minutes [Kastner 16], et à 5% en utilisant un laser à haut taux de répétition associé à un détecteur de photoélectrons simple et innovant [Miles 17]. Le PECD a aussi été utilisé pour analyser des mélanges de plusieurs composants, arrivant à mesurer les excès énantiomériques du limonène et de la fenchone dans un mélange avec une précision d'environ 20 % en 18 h d'acquisition [Fanood 15b]. Fanood *et al.* sont capables de différencier les différents composants, car ils effectuent une mesure en coïncidence, où chaque photoélectron mesuré est associé à un ion de masse donné. Ils arrivent à distinguer les photoélectrons venant de la limonène de ceux venant de la fenchone, et peuvent remonter à leurs *ee* respectifs. Cependant leurs mesures sont longues (18 h). Cette lenteur de l'acquisition était liée à deux problèmes expérimentaux. L'un est intrinsèque au principe de la détection en coïncidence qui nécessite de n'enregistrer qu'un événement tous les 10 tirs lasers pour éviter de mesurer de fausses coïncidences. L'autre est la relativement faible cadence de 1 kHz du laser pour cette expérience qui les force à enregistrer à un taux de comptage effectif de 100 Hz. Ils pourraient cependant améliorer leurs mesures en passant par exemple à 200 kHz, où ils pourraient avoir la même précision en 5 minutes. Cependant cette dernière technique ne peut pas séparer les isomères de constitution qui ont des masses identiques. Par exemple, il est impossible dans leur cas de distinguer la fenchone du camphre.

En passant en revue ces différentes techniques, il semble que le PECD est apte à la mesure rapide d'*ee*, avec une grande précision, et qu'il est capable de distinguer des molécules différentes. Nous allons montrer que le dichroïsme *elliptique* de photoélectrons (PEELD) est en fait un outil encore plus efficace, car il permet d'augmenter la dimensionnalité de la mesure permettant d'accroître sa sensibilité et sa précision.

II Détermination rapide d'excès énantiomérique grâce au PEELD

Nous avons montré au chapitre précédent que le PEELD est une observable extrêmement sensible à la structure des molécules chirales. Dans ce paragraphe, nous démontrerons que le PEELD est capable de mesurer rapidement l'excès énantiomérique (ee). Cette détermination rapide est aussi possible grâce à notre source laser de haute brillance et de haute cadence, qui permet d'obtenir un signal de grande qualité en une fraction de seconde, et grâce à une technique originale d'acquisition et d'analyse des données. Nous verrons qu'il est même possible d'étendre cette technique à la mesure d'un mélange fait de molécules différentes où nous arrivons à mesurer la proportion de chacune des molécules ainsi que leurs ee respectifs.

Cette expérience a été réalisée en collaboration avec Jason Greenwood et Caoimhe Bond de la Queen's University, et Shaked Rozen du Weizman Institute of Science.

II. 1 Analyse énantiomérique rapide d'un composé chimique pur

Nous commençons par déterminer l' ee grâce au PEELD dans un mélange de (+)- et (-)-fenchone. Avec notre nouveau système laser fibré, nous avons assez de statistiques pour mesurer la projection de la distribution de photoélectrons sur le spectromètre VMI en quelques dizaines de ms à une ellipticité donnée. Le point limitant pour mesurer le PEELD devient alors le temps nécessaire pour tourner la platine de rotation motorisée dans laquelle est montée la lame quart d'onde, afin de mesurer la distribution d'électrons à l'ellipticité opposée. Pour éviter la perte de temps due aux aller-retours incessants de la lame quart d'onde, nous avons décidé de tourner la lame quart d'onde en continu et d'effectuer la mesure du PEELD à la volée. Nous obtiendrons donc un PEELD continu, que nous appellerons c-PEELD.

Nous montrons le schéma du montage expérimental en figure 3.4 (a). Nous schématisons l'état de polarisation dans le référentiel du laboratoire en fonction de l'angle α en figure 3.4 (b). Lorsque α varie, nous observons notamment un changement de direction du grand-axe de l'ellipse. Ainsi, seules les ellipses séparées de 90° sont parfaitement opposées (de même grand-axe et de sens de rotations opposés), et il faut parcourir 180° pour retrouver exactement la même ellipse.

En variant continuellement l'état de polarisation au cours du temps, nous sommes dans un schéma équivalent à la détection synchrone du VCD où l'état de polarisation est modulé à une fréquence f_{mod} qui sert à extraire du bruit le signal chiral oscillant lui aussi à f_{mod} . Cependant le VCD emploie des modulateurs acousto- ou électro-optiques que nous préférons éviter dans notre schéma expérimental en raison de la faible durée des impulsions et de la haute puissance moyenne de nos faisceaux.

Dans notre expérience, nous doublons la fréquence du laser et générons du 515 nm, à $2.5 \mu\text{J}$ par impulsion, à une cadence de 2 MHz. L'ellipticité de l'impulsion laser varie continuellement grâce à une lame quart d'onde motorisée tournant à $45^\circ/\text{s}$. En tournant la lame d'onde motorisée, l'ellipticité et le S_3 évoluent au cours du temps et modifient en conséquence le processus d'ionisation.

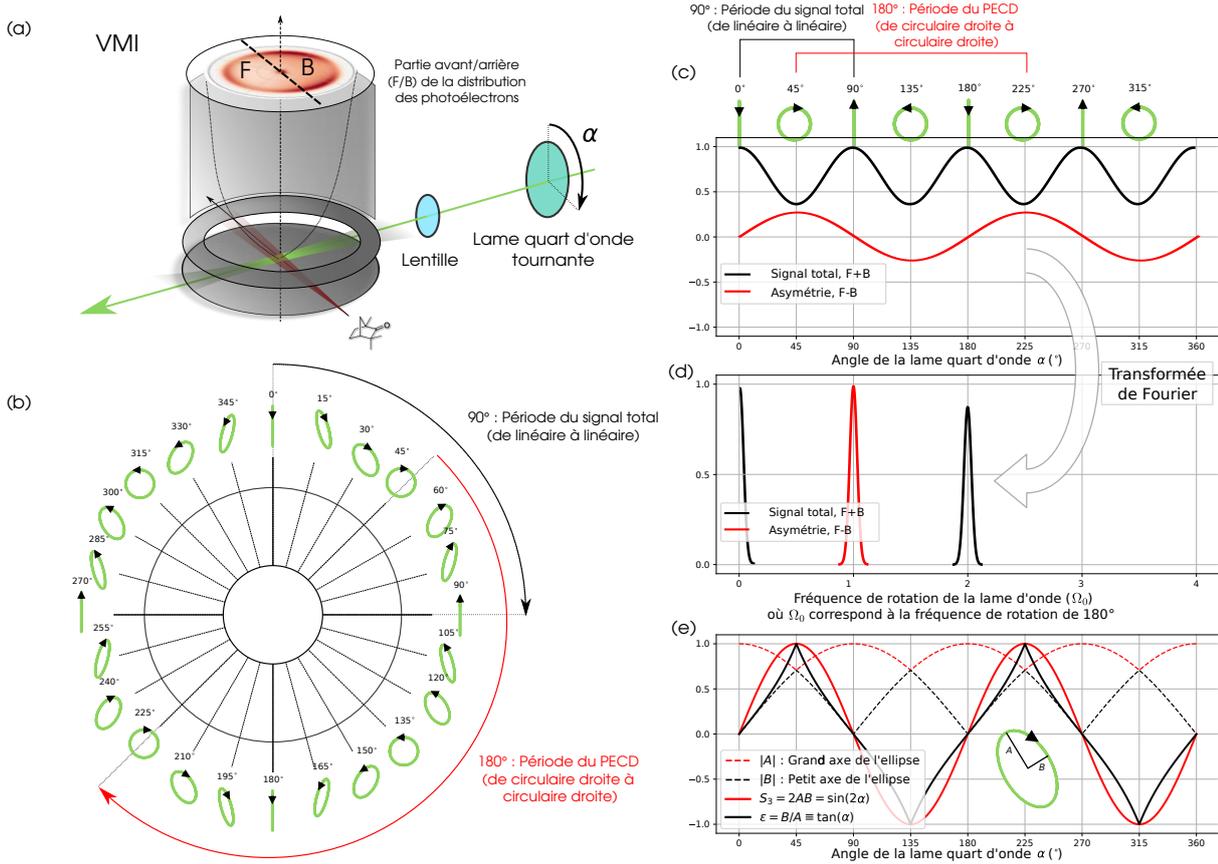


Figure 3.4 – (a) Schéma de principe de l'expérience. L'ellipticité varie en faisant tourner en continu à $45^\circ/\text{s}$ une lame quart d'onde. La distribution des photoélectrons est mesurée par un VMI, nous donnant la distribution avant (F) et à l'arrière (B) des photoélectrons. (b) Nous montrons un signal ($S = F + B$) et une asymétrie ($G \sim F - B$) de principe, montrant la périodicité deux fois plus faible pour G que S en fonction de l'angle de la lame quart d'onde. En (c), nous montrons l'asymétrie G et B dans l'espace de la fréquence de rotation où la fréquence Ω_0 correspond à une rotation de 180° . G oscille deux fois plus lentement que S . En (d), nous montrons les valeurs absolues demi grand petit axe A et le demi axe B de l'ellipse de polarisation, qui nous servent à définir l'ellipticité ϵ et le paramètre de Stokes S_3 , qui dépendent aussi du sens de rotation du champ. S_3 oscille parfaitement sinusoïdalement, tandis que ϵ est une tangente par morceaux. (e) Ellipse de polarisation décrite par le champ électrique en fonction de l'angle de la lame quart d'onde. Deux ellipses de 180° sont strictement équivalentes.

Nous décrivons ces variations de polarisation et ses effets sur le signal en figure 3.4 (c). Nous récoltons la distribution angulaire des photoélectrons et enregistrons notamment la partie avant (F) et arrière (B) des photoélectrons. Le signal total S sera donc :

$$S = F + B \quad (3.3)$$

tandis que l'asymétrie d'émission G_{raw} est :

$$G_{raw} = 4 \left(\frac{F - B}{F + B} \right) \quad (3.4)$$

En polarisation linéaire, l'intensité est plus importante et l'ionisation est plus efficace : le signal total S des photoélectrons sera donc plus important en linéaire. Cependant, l'asymétrie

G_{raw} ne s'observe que pour une polarisation circulaire ou elliptique. G_{raw} s'inverse entre polarisations circulaires droite et gauche, mais est de même valeur entre deux polarisations circulaires droites consécutives.

Ainsi, comme nous le montrons dans la figure de principe 3.4 (c), en tournant la lame continuellement entre 0 et 360°, les périodicités du signal total S et de l'asymétrie G_{raw} ne sont pas les mêmes. S oscille en effet deux fois plus vite que G_{raw} . Les composantes fréquentielles de S et G_{raw} se mesurent en effectuant la transformée de Fourier du signal, comme nous le montrons en figure 3.4 (d). G_{raw} oscille à la fréquence Ω correspondant à une de rotation de la lame de 180° (passage par deux ellipses de polarisation strictement identiques). S oscille lui à une fréquence deux fois supérieure, à la fréquence 2Ω correspondant à la fréquence de rotation de la lame de 90° (passage de linéaire à linéaire).

En figure 3.4 (e), nous montrons les valeurs absolues du demi grand-axe A et demi petit-axe B de l'ellipse de polarisation après un angle quelconque de la lame quart d'onde. De ces valeurs, nous déduisons l'ellipticité $\epsilon = B/A$ et le paramètre de Stokes $S_3 = 2AB$. Le signe de ces deux valeurs dépend du sens de rotation du champ. Dans le cas d'une lame quart d'onde, nous pouvons aisément montrer que $\epsilon \equiv \tan(\alpha)$, où α est l'angle entre la lame d'onde et la direction de polarisation initiale de la lumière. Aussi, $S_3 = \sin(2\alpha)$.

En tournant la lame d'onde continuellement, nous créons un signal $S(t)$ et une asymétrie $G_{raw}(t)$ dépendants du temps. La vitesse angulaire de rotation de 45°/s induit une modulation sinusoïdale de S_3 , avec une période $T_0 = 4$ s.

Les impulsions modulées sont focalisées dans le VMI. Les molécules chirales à analyser sont placées dans des fioles plongées dans un bain-marie, maintenu à une température entre 20 et 60°C. Des tubes en inox chauffés entre 80 et 95°C sont utilisés pour acheminer les molécules jusqu'à une buse de 250 μm , devant laquelle nous avons mis un filtre de laine de verre pour éviter la formation de gouttes. Comme nous le présentons en figure 3.5, nous avons jusqu'à 5 fioles en parallèle ce qui nous permet de passer rapidement d'un mélange à un autre.

Dans le VMI, nous mesurons la projection (x, y) de la distribution angulaire 3D des photo-électrons. Ici nous pouvons l'enregistrer sans temps mort grâce à une caméra S-CMOS 16-bits avec un temps d'acquisition de 50 ms, acquérant 20 images par seconde. Le signal émis dans les hémisphères avant F et arrière B est intégré numériquement pour extraire le paramètre d'asymétrie instantanée $G_{raw}(t)$, défini en équation (3.4). Afin de corriger l'inhomogénéité spatiale du gain du détecteur, nous calculons la moyenne des valeurs mesurées pour deux hélicités opposées en calculant $G(t) = \frac{1}{2} (G_{raw}(t) - G_{raw}(t + \frac{T_0}{2}))$; nous soustrayons ainsi les signaux d'asymétrie relatifs à deux ellipses espacées de 90°, qui sont identiques mais de sens de rotation opposés (voir figure 3.4). Notons que cette procédure n'affecte en rien les résultats de l'analyse de Fourier présentée introduite en figure 3.4 (b) et (c).

La figure 3.6 (a) montre le signal total et de l'asymétrie $G(t)$ en fonction du temps, obtenus par deux acquisitions consécutives dans la (+) et (-)-fenchone. Comme nous l'attendons dans la figure de principe 3.4 (b), le signal total maximise lorsque le champ laser est polarisé linéairement et minimise lorsque le champ est circulaire car l'ionisation est plus efficace en polarisation linéaire que circulaire. Les modulations de $G(t)$ suivent les variations de $S_3(t)$ et montrent des signes opposés dans des énantiomères opposés, prouvant la sensibilité de notre de mesure à la chiralité.

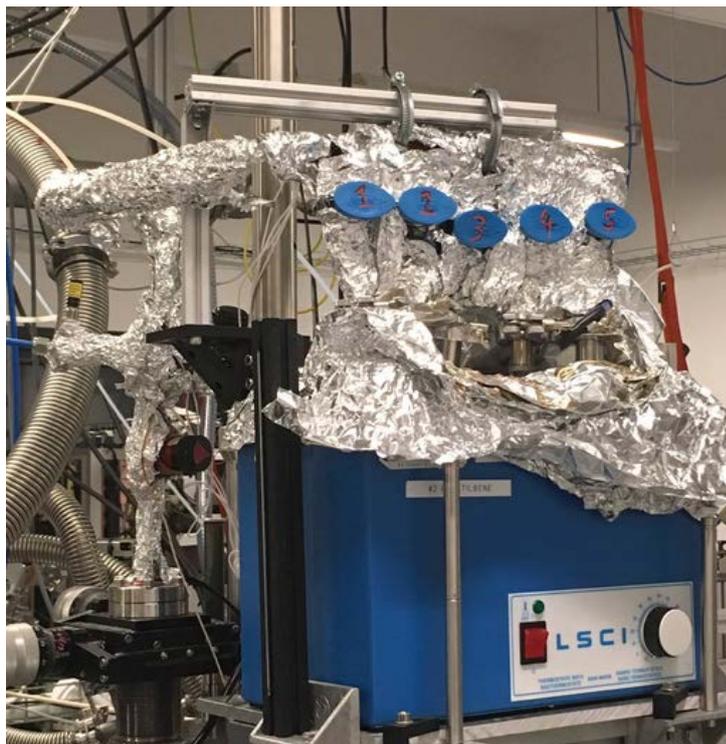


Figure 3.5 – Photographie du montage expérimental permettant de connecter 5 fioles chauffées dans un bain-marie. Les tuyaux sont entourés par des rubans et fils chauffants, le tout couvert de papiers aluminium pour limiter la dissipation de chaleur.

Cependant, $G(t)$ ne suit pas simplement $S_3(t)$ linéairement comme attendu dans le PECD à un photon. Ici, l'oscillation présente ainsi des composantes d'ordres plus élevées que le cas canonique présenté en figure 3.4 (c), qui sont dues aux effets de sélection d'orientation provoqués par les résonances intermédiaires, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2.

Le signal est décomposé en une somme de fréquences par transformée de Fourier. La figure 3.6 (b) montre la transformée de Fourier rapide (FFT) du signal mesuré sur une acquisition de 10 minutes. Nous observons bien une fréquence principale d'oscillation à $2\Omega_0 = 0.5$ Hz, où $\Omega_0 = 2\pi/T_0$ est la fréquence fondamentale de l'expérience correspondant à une rotation de 180° . Le spectre d'oscillation du signal total montre également de très faibles pics harmoniques plus élevés, centrés sur $k\Omega_0$ avec $k \in \mathbb{N}$. Bien que non visibles à l'échelle de la figure 3.6 (b), l'apparition de plus hautes fréquences provient de la non-linéarité de la variation du signal avec S_3 . Le spectre $\mathcal{G}(\Omega)$ issu de l'oscillation de l'asymétrie $G(t)$ est beaucoup plus riche, montrant des pics centrés sur les harmoniques impaires de Ω_0 . Ce spectre $\mathcal{G}(\Omega)$ reflète la dépendance non-linéaire et non monotone de $G(t)$ avec $S_3(t)$ montré en figure 2.13 (a) et 3.6 (b). Elle dépend de l'espèce moléculaire et peut être utilisée comme « signature » des molécules présentes dans un mélange multi-composants, comme nous le verrons plus loin.

II. 1. a Détermination de l' ee absolu par transformé de Fourier

L'analyse de Fourier permet d'extraire le signal chiral oscillant du bruit, jouant le même rôle qu'une détection synchrone. Nous allons maintenant nous concentrer sur le pic le plus fort

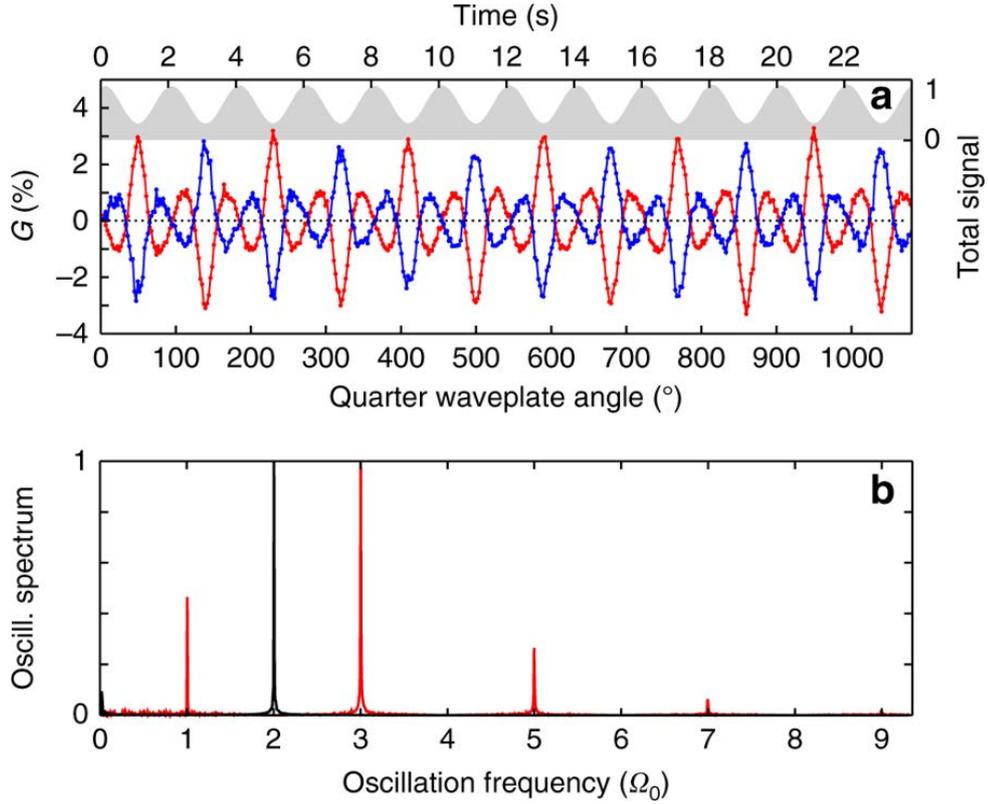


Figure 3.6 – Modulation du PEELD en fonction du temps. (a) Évolution temporelle de l’asymétrie avant/arrière $G(t)$ dans la (+)-fenchone (rouge) et la (-)-fenchone (bleu) à $5 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$. L’ellipticité varie en faisant tourner en continu à $45^\circ/\text{s}$ une lame quart d’onde. Le signal total des photoélectrons de la (+)-fenchone est représenté en gris. (b) Spectre d’oscillation de l’asymétrie avant/arrière (rouge) et du signal total (noir) obtenus par transformée de Fourier. La fréquence fondamentale est $\Omega_0 = 0.5 \text{ Hz}$, liée à la rotation de la lame quart d’onde. La figure est tirée de la publication [Comby 18b].

($\mathcal{G}(3\Omega_0)$) qui présente la plus faible sensibilité au bruit. Puisque $G(t)$ est une quantité normalisée, l’amplitude du pic de la FFT $|\mathcal{G}(3\Omega_0)|$ est directement proportionnelle à l’excès énantiomérique de l’échantillon. L’excès énantiomérique peut donc être mesuré après une calibration par un échantillon d’ ee connu en prenant l’amplitude du pic de la FFT :

$$ee = \frac{|\mathcal{G}(3\Omega_0)|}{|\mathcal{G}_{ref}(3\Omega_0)|} \times ee_{ref} \quad (3.5)$$

Nous avons utilisé dans notre cas comme référence un échantillon de (+)-fenchone énantiopure ($ee_{ref} = 1$), mais un mélange d’ ee plus faible, mais connu, aurait tout aussi bien pu être utilisé.

II. 1. b Détermination de l’ ee dans un mélange pur

Nous avons mesuré la composition de trois échantillons, en effectuant une acquisition de 10 minutes pour chacun. Le premier échantillon était un échantillon de (-)-fenchone de Sigma Aldrich, dont l’excès énantiomérique spécifié, obtenu par mesure de l’activité optique, était $ee = -84.2 \pm 4\%$. Nos mesures fournissent une détermination dix fois plus précise de cette valeur,

avec $ee = -84.0 \pm 0.4\%$. Nous avons ensuite fait plusieurs mélanges des deux énantiomères de la fenchone, de dosage connu grâce à une balance de précision. Dans tous les cas, nous avons une détermination extrêmement précise de l' ee comme le montre le tableau 3.1.

Mélange	ee du fournisseur	ee mesuré par PEELD
(-)-fenchone	$-84.2 \pm 4\%$	$-84.0 \pm 0.4\%$
Mélange 1	$63.1 \pm 4\%$	$62.7 \pm 0.5\%$
Mélange 2	$25.1 \pm 4\%$	$24.9 \pm 0.4\%$

Table 3.1 – Chaque mesure correspond à un temps d'acquisition de 10 min. Les barres d'erreur de mesures sont définies dans un intervalle de confiance à 95 %.

II. 1. c Détermination et optimisation de la précision de la méthode

Les barres d'erreurs précédemment présentées sont issues d'une analyse statistique que nous présentons ici. À durée fixe, pour minimiser les erreurs, vaut-il mieux prendre une seule et très longue mesure, beaucoup de mesures courtes ou bien un équilibre entre les deux ?

Pour discerner la meilleure option, nous analysons l'erreur statistique de l' ee d'un scan de 10 min que nous divisons en sous-mesures. Nous définissons d'abord la durée τ de chaque sous-mesure. Nous extrayons alors les sous-mesures en multipliant le signal par une porte gaussienne de largeur à mi-hauteur τ , qui glisse par intervalles distants de τ (analyse de Gabor). Le principe de cette mesure est exposé en figure 3.7.

Pour chaque position de la porte, nous extrayons l'amplitude du pic de la transformée de Fourier, qui nous donne l' ee à un moment donné. En augmentant la durée de la porte, nous augmentons la précision de chaque sous-scan. Nous sommes capables de déterminer l' ee avec une précision de 5 % en seulement 3 s. Passant à 30 s, nous arrivons à une précision de 2%. Cependant l'intervalle de confiance sature sur des durées plus longues.

Pour augmenter la précision, il devient nécessaire de répéter plusieurs fois la mesure et de moyenniser les résultats. La figure 3.8 (b) montre le résultat de cette procédure. Le temps de mesure totale est de 10 min et la mesure est divisée en un nombre décroissant de sous-mesures de durée croissante. L'intervalle de confiance à 95% reste en dessous de 0.5 % quelque soit le nombre de sous-mesures prises, mais il vaut mieux prendre un grand nombre de sous-mesures pour atteindre la meilleure précision (0.4 %). La précision obtenue dans cet intervalle de temps très restreint (~ 4 s), promet de mesurer très rapidement et très précisément l' ee d'un mélange en phase gaz sans être perturbé par les effets de complexation ou de solvation.

Si nous arrivons à descendre à une précision de 0.4 % par une analyse statistique, il est intéressant de se demander d'où viennent les sources d'erreurs potentielles.

Tout d'abord, une erreur systématique peut venir de la calibration nécessaire par un échantillon d' ee connu. Cet inconvénient apparaît cependant dans toutes les techniques de mesure d' ee qui n'arrivent pas à séparer les deux énantiomères. Seules les techniques de chromatographies séparent explicitement les deux énantiomères.

Une deuxième source d'erreur peut venir de la non-linéarité du détecteur, et notamment des galettes de microcanaux (MCP). Pour estimer son impact sur les mesures, nous avons effectué une acquisition de 10 min dans un échantillon de (+)-fenchone énantiopure, et nous avons augmenté

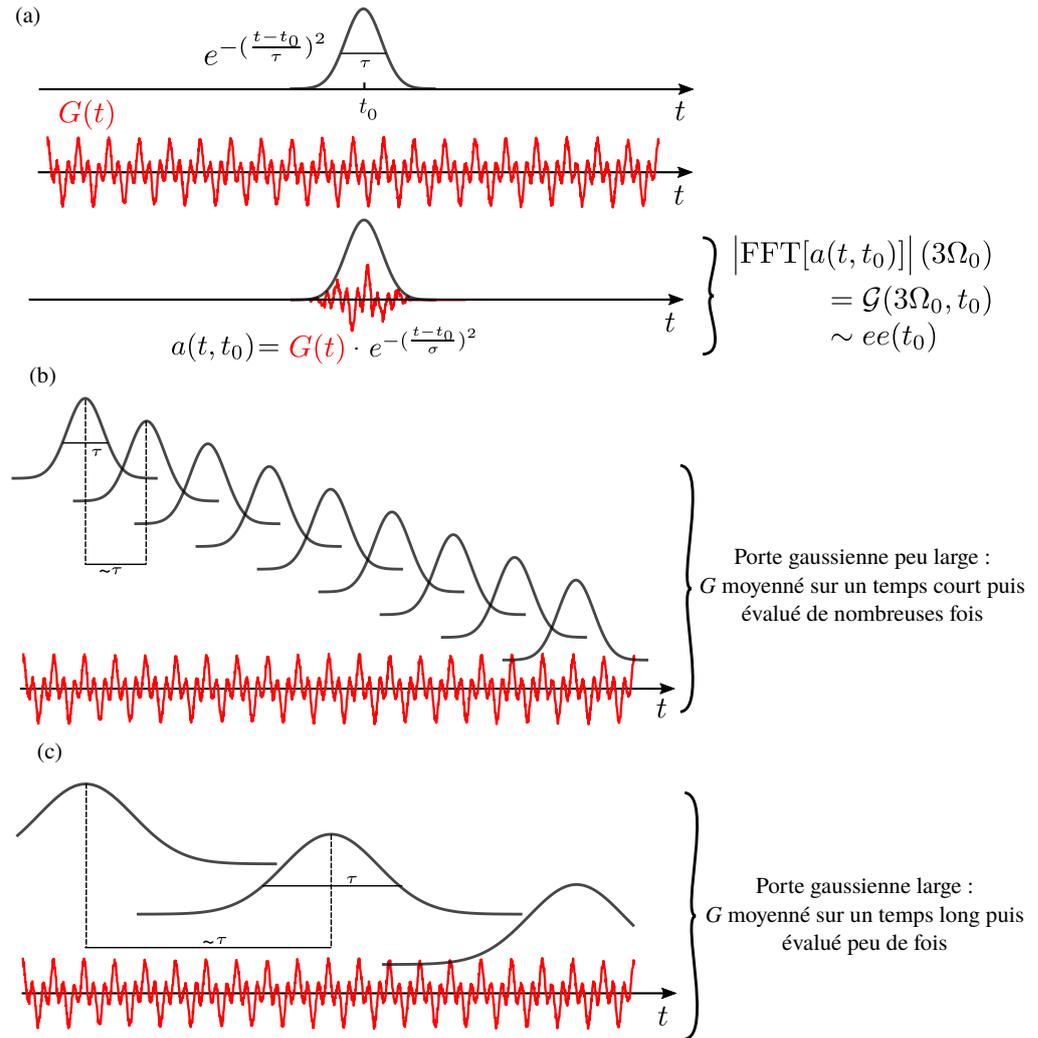


Figure 3.7 – Principe de mesure par analyse de Gabor. En (a), nous définissons une sous-mesure où nous mesurons la valeur de l'asymétrie à un instant t_0 en mesurant l'amplitude du pic la FFT à $3\Omega_0$ de l'asymétrie G multiplié par une gaussienne centrée en t_0 . En modifiant la largeur τ de la gaussienne, nous moyennons plus ou moins le signal autour de t_0 . Nous montrons ainsi deux possibilités d'analyser le signal en (b) et (c). En (b) nous utilisons une gaussienne peu large, au contraire de (c). L'avantage d'utiliser une gaussienne large, est de moyennner le signal sur un temps relativement long, tandis que l'avantage de (b) est d'avoir un grand nombre de sous-mesures qui permet de faire diminuer statistiquement le bruit.

la tension sur les MCP de 20 V toutes les 30 s, avant de la rediminuer pour des temps supérieurs à 8 min. Le niveau de signal change de 2 ordres de grandeur durant cette procédure. Par analyse de Gabor avec une porte gaussienne de 3 s (FWHM), nous mesurons la variation de l'amplitude du pic de fréquence à $3\Omega_0$ (figure 3.8 (c) et (d)). Une erreur systématique est visible sur les trois premières minutes, lorsque le signal est relativement faible mais l'erreur reste également inférieure 5%. Ce résultat montre donc que la linéarité du détecteur est très bonne, et que la mesure reste toujours précise sauf peut-être aux très faibles tensions.

Enfin une erreur peut venir aussi de la dérive en intensité du laser. En effet, en figure 2.13 (d) nous avons montré que le PEELD était très sensible à cette intensité. Or, la procédure de mesure d' ee repose sur une calibration initiale du PEELD. Si l'intensité laser varie significativement

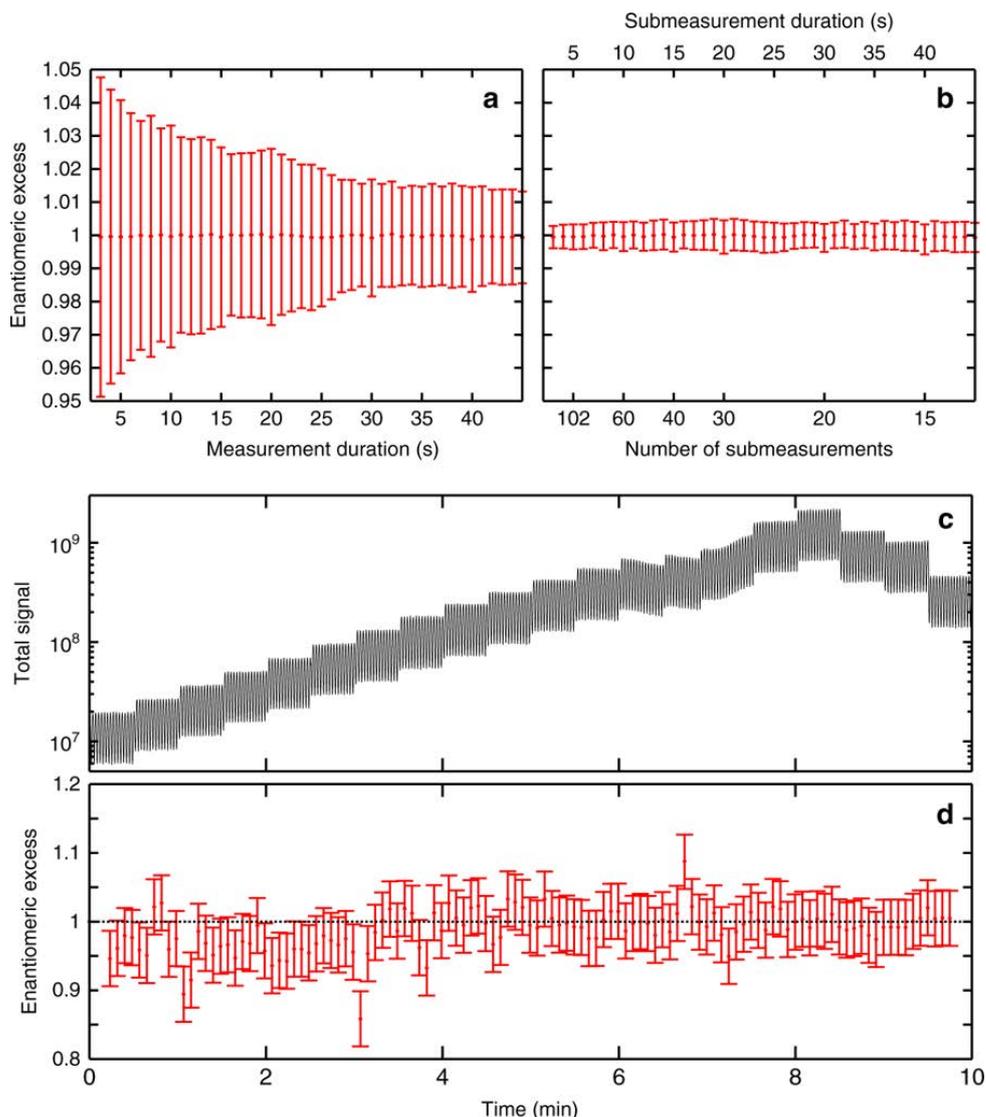


Figure 3.8 – Analyse statistique de la mesure de l'excès énantiomérique par PEELD. (a) Intervalle de confiance à 95% de l'excès énantiomérique d'un échantillon de (+)-fenchone pur, en fonction de la durée de la mesure. (b) Analyse statistique d'ensembles de sous-mesures d'un scan de 10 min, en fonction du nombre et de la durée des sous-mesures. (c), (d) Signal total et excès énantiomérique mesurés en augmentant le gain du détecteur toutes les 30 s. La figure est tirée de la publication [Comby 18b].

($\sim 50\%$) entre cette calibration et les mesures, la calibration devient caduque. La stabilité de la source laser est donc cruciale. Les lasers fibrés ont intrinsèquement de très bonnes stabilités, mais il est également nécessaire de prendre garde aux effets thermiques dans les optiques (par exemple dans le cristal doubleur).

II. 1. d Mesure de l' ee en continu

La procédure de mesure continue du PEELD (c-PEELD) permet d'extraire l' ee avec une grande précision en quelques secondes. Nous pouvons alors faire un suivi en continu de l' ee . Nous avons effectué une mesure dynamique en connectant quatre fioles que nous pouvons ouvrir ou fermer en parallèle. Les fioles et leurs contenus sont :

- fiole (1) : (+)-fenchone ayant un ee de $\sim +100\%$
- fiole (2) : (-)-fenchone ayant un ee de -84%
- fiole (3) : un mélange (1) de (+)- et (-)-fenchone avec un ee de $+63\%$
- fiole (4) : un mélange (2) de (+)- et (-)-fenchone avec un ee de $+25\%$

Durant une mesure de 30 min, nous avons successivement ouvert les différentes fioles tout en enregistrant en continu le c-PEELD. L'évolution du signal total de photoélectrons est montré en figure 3.9 (a). La pression augmente dès que nous ouvrons une nouvelle fiole, provoquant une augmentation brusque du niveau de signal, qui relaxe ensuite en quelques dizaines de secondes. L'asymétrie $G(t)$ est analysée par une analyse de Gabor avec une porte gaussienne de 5 s (FWHM). L'excès énantiomérique instantané $ee(t)$ est obtenu en mesurant l'amplitude du pic de la FFT $\mathcal{G}(3\Omega_0)$. Le signe de l' ee est récupéré via la phase de $\mathcal{G}(3\Omega_0)$. En effet, quand l' ee change de signe, la phase des oscillations de $G(t)$ change de π comme nous l'avons vu dans la figure 3.6 (a). La figure 3.9 (b) montre l'évolution de l' ee dans le VMI en fonction du temps. Chaque ouverture de fiole montre un régime transitoire de l' ee ayant une échelle de temps typique de quelques minutes, caractéristique de l'écoulement du gaz dans les tubes menant jusqu'au VMI. Après cette étape transitoire, l' ee converge vers sa valeur attendue avec une barre d'erreur de $\pm 4\%$ déterminé par la largeur de la fenêtre de Gabor. Le petit décalage systématique observé peut être attribué à une variation de la puissance de la seconde harmonique du laser, que nous avons identifiée a posteriori comme résultant d'oscillations de température dans la pièce. La précision de la mesure serait augmentée en stabilisant la puissance du faisceau doublé grâce à une boucle de rétroaction. Ce résultat mesurant l' ee en quelques secondes avec une précision de quelques pourcents est une avancée majeure. Notre instrument est capable de suivre la composition en temps réel d'un échantillon gazeux de molécules chirales avec une grande précision.

II. 2 Fast EE d'un mélange multicomposants

Récemment, Fanood *et al.* [Fanood 15b] ont montré que le PECD sélectionné en masse offre une solution intéressante pour déterminer l'excès énantiomérique d'un mélange de molécules de masses différentes. Ils ont détecté en coïncidence les photoions et les photoélectrons produits par des impulsions laser femtosecondes de polarisation circulaire. Cela leur a permis de résoudre le PECD associé à chaque ion et de distinguer différentes espèces moléculaires. Ils ont réussi à mesurer l'excès énantiomérique du limonène et de la fenchone dans un mélange. Si le PECD résolu en masse est sans aucun doute une technique analytique puissante, elle souffre de longs temps d'acquisition imposés par la détection des coïncidences et ne peut pas reconnaître deux molécules ayant la même masse. Nous montrons ici que c-PEELD offre une alternative intéressante, capable de distinguer des composés de masses différentes.

Nous avons montré dans la partie précédente que nous étions capables de suivre l'excès énantiomérique d'une espèce chirale donnée avec une grande précision. De plus, nous avons montré dans le chapitre 2 que le PEELD est très différent d'une espèce chirale à une autre comme nous pouvons le voir dans la figure 2.11 du chapitre 2 montrant dans les distributions

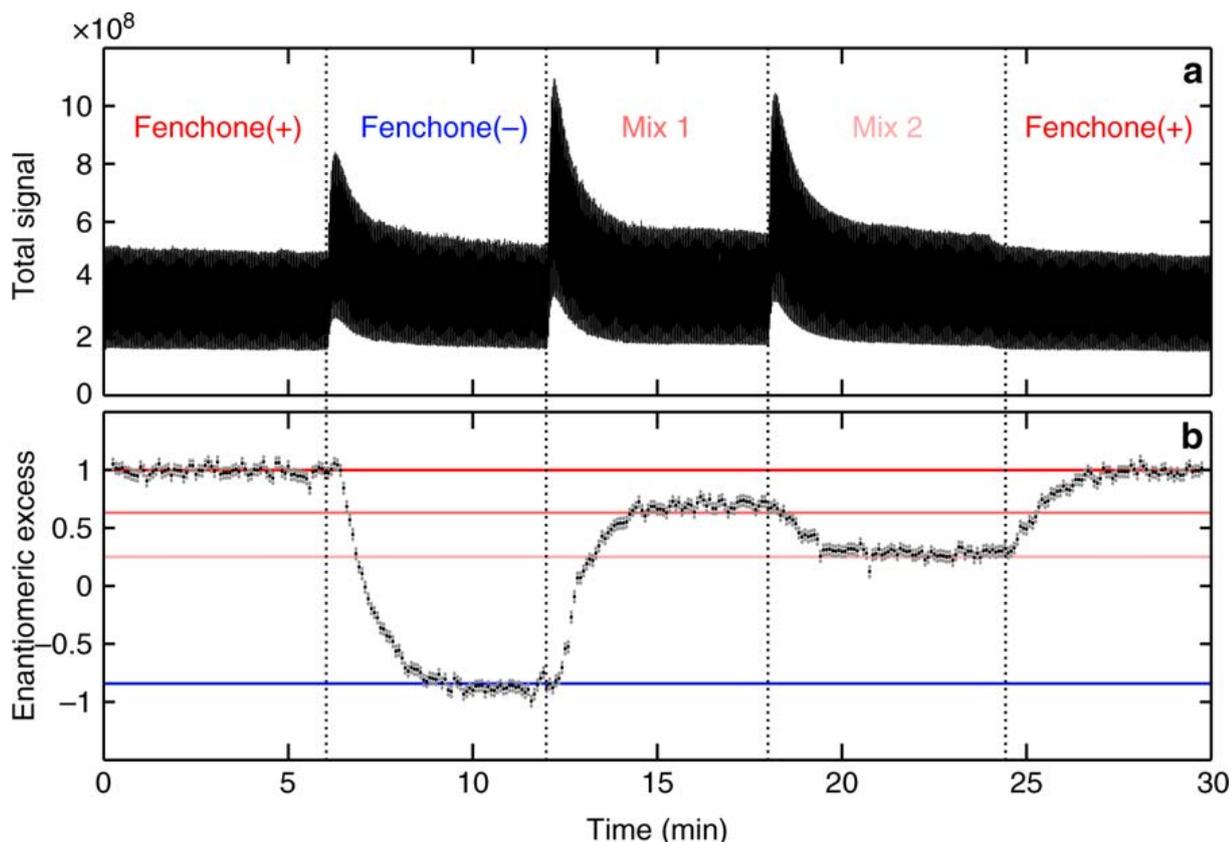


Figure 3.9 – Mesure en continu de l’excès énantiomérique par *c*-PEELD. (a) Signal total de photo-électrons en fonction du temps, pendant que différents échantillons sont introduits dans la chambre. (b) Excès énantiomérique mesuré (points noirs) et intervalle de confiance à 95 % (gris). Les lignes horizontales sont les valeurs attendues de l’*ee* pour chacun des mélanges. La figure est tirée de la publication [Comby 18b].

3D à différents $S_3 = 1, 0.9$ et 0.6 pour la fenchone, le camphre et le limonène. Il ne reste alors qu’un petit pas à franchir pour suivre l’*ee* en direct dans un mélange de plusieurs molécules.

L’analyse *c*-PEELD présentée jusqu’à présent s’est concentrée sur l’asymétrie d’émission avant/arrière des électrons $G(t)$. Cette grandeur est intégrée angulairement et énergétiquement, ce qui simplifie le traitement des données mais fait perdre beaucoup d’informations. En effet dans la courbe de $G(t)$ de la figure 2.13 (a), nous ne distinguons presque plus le camphre du limonène. Sans aller jusqu’à la mesure complète distributions 3D comme montrée en figure 2.11, nous pouvons nous limiter à analyser les projections 2D (x, z) de la 3D-PAD et du 3D-PEELD, qui peuvent être mesurées en quelques dizaines de millisecondes dans une VMI.

Pour générer les “signatures” moléculaires, nous analysons les oscillations des projections 2D des distributions 3D du VMI lorsque l’ellipticité est scannée en continu. Ces projections en fonction du temps sont :

$$\bar{P}(p_x, p_z, t) = \int P(p_x, p_y, p_z, t) dp_y \quad (3.6)$$

Les parties symétrique et antisymétrique avant/arrière sont :

$$\overline{P}^{sym}(p_x, p_z, t) = \frac{1}{2} (\overline{P}(p_x, p_z, t) + \overline{P}(p_x, -p_z, t)) \quad (3.7)$$

$$\overline{P}^{anti}(p_x, p_z, t) = \frac{1}{2} (\overline{P}(p_x, p_z, t) - \overline{P}(p_x, -p_z, t)) \quad (3.8)$$

La partie symétrique \overline{P}^{sym} est équivalente au signal total $S = F + B$ défini en équation 3.3, où F et B sont respectivement les parties avant et arrière de la distribution de photoélectrons par rapport à l'axe de propagation du laser. De façon analogue, \overline{P}^{anti} est équivalent à l'asymétrie $G = 4(F - B)/(F + B)$. Ainsi, $\overline{P}^{sym} \equiv S$ n'oscille qu'aux fréquences paires, tandis que $\overline{P}^{anti} \equiv G$ n'oscille qu'aux fréquences impaires, comme nous l'avons montré en figure 3.6.

De façon similaire à $G(t)$ qui donne l'*ee* au travers de l'amplitude du pic de FFT $\mathcal{G}(3\Omega_0)$, nous pouvons mesurer l'*ee* à travers les amplitudes des pics de FFT des distributions 2D de fréquence impaires $\overline{P}^{anti}(p_x, p_z, (2k + 1)\Omega)$, avec $k \in \mathbb{N}$. De façon analogue, nous pouvons mesurer le signal total émis par une molécule à travers la partie symétrique $\overline{P}^{sym}(p_x, p_z, (2k)\Omega)$, avec $k \in \mathbb{N}$.

Nous présentons en figure 3.10 les parties réelles associées aux principales fréquences d'oscillation de \overline{P}^{sym} (fréquences paires) et celles imaginaires les parties imaginaires \overline{P}^{anti} (fréquences impaires) de la fenchone, du camphre et du limonène.

Nous utilisons les parties réelles ou imaginaires plutôt que les amplitudes des pics de la FFT car elles incluent la phase et permettent donc de retrouver le signe de l'antisymétrie ; $\Im(\overline{P}^{anti})$ est asymétrique avant/arrière alors que $|\overline{P}^{anti}|$ est toujours positif.

Ces trois molécules présentent très clairement des composantes 2D extrêmement différentes. Si nous avons du mal à distinguer le camphre et le limonène dans le signal intégré G , il n'y a ici aucun doute quant à la possibilité de les identifier, notamment en regardant les différences entre $\overline{P}^{sym}(p_x, p_z, 2\Omega)$ et $\overline{P}^{anti}(p_x, p_z, \Omega)$. Ces composantes 2D sont si spécifiques à chaque molécule qu'elles nous servent d'empreintes digitales pour reconnaître ces molécules.

Les empreintes digitales moléculaires et chirales bidimensionnelles présentées en figure 3.10 sont riches d'informations, et permettent sans aucun doute d'effectuer l'analyse quantitative d'un mélange en décomposant le signal obtenu comme une superposition des contributions individuelles des molécules. En fait, pour faciliter le processus d'analyse, nous pouvons même nous restreindre à une analyse de distributions unidimensionnelles, obtenues en projetant les images 2D du VMI selon la direction du laser (pour conserver la sensibilité à l'asymétrie avant/arrière :

$$\overline{\overline{P}}(p_z, t) = \int \overline{P}(p_x, p_z, t) dp_x \quad (3.9)$$

Nous calculons les parties symétrique et antisymétrique et prenons leurs transformées de Fourier que nous utilisons finalement comme empreintes 1D :

$$\overline{\overline{P}}^{sym}(p_z, 2k\Omega_0) \quad (3.10)$$

$$\overline{\overline{P}}^{anti}(p_z, (2k + 1)\Omega_0), k \in \mathbb{N} \quad (3.11)$$

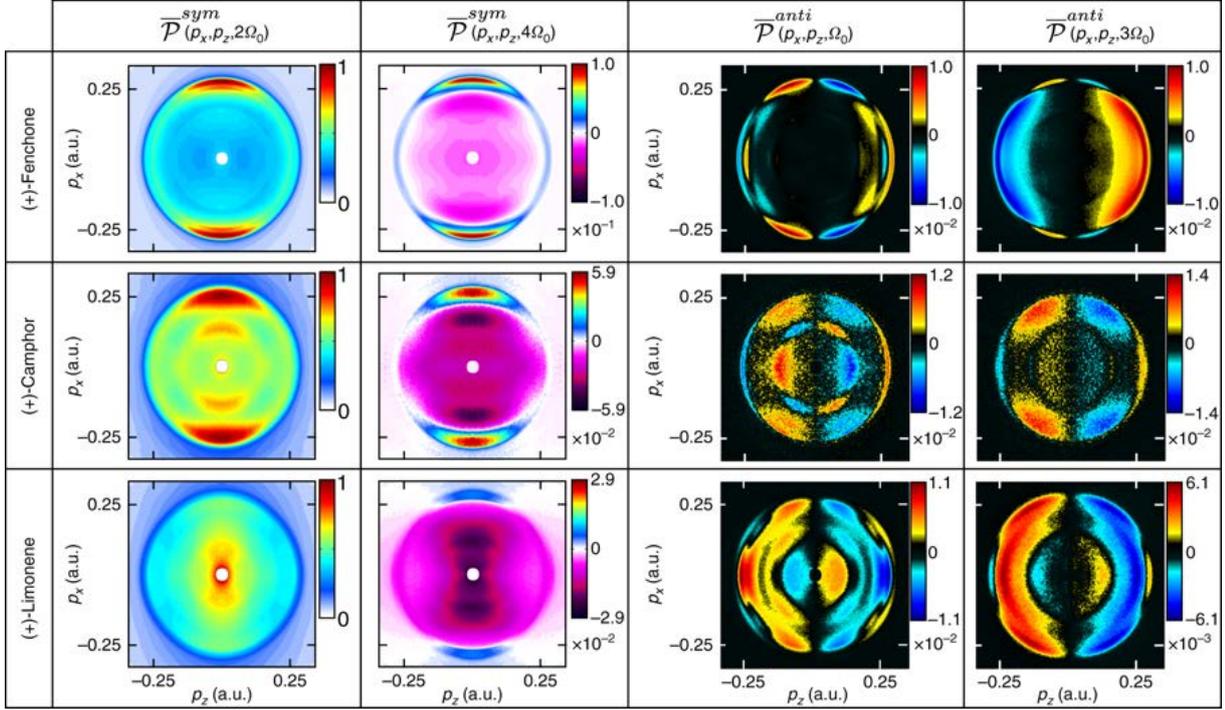


Figure 3.10 – Signatures moléculaires dans les mesures c-PEELD. Décomposition de Fourier des images du VMI avec des ellipticités dans la (+)-fenchone (en haut), dans le (+)-camphre (au milieu) et dans le (+)-limonene (en bas) en utilisant des impulsions de 515 nm à $5 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$. À gauche : partie symétrique $\overline{\mathcal{P}}^{sym}(p_x, p_z, \Omega)$. À droite : partie antisymétrique $\overline{\mathcal{P}}^{anti}(p_x, p_z, \Omega)$. Toutes les valeurs sont normalisées au maximum de $\overline{\mathcal{P}}^{sym}(p_x, p_z, 2\Omega_0)$. L'axe z est la direction de propagation du laser et l'axe x est l'axe principale de l'ellipse de polarisation. La figure est tirée de la publication [Comby 18b].

Ces distributions sont montrées dans la colonne gauche de la figure 3.11 dans le cas du camphre et de la fenchone. Ces empreintes nous servent de référence pour effectuer un suivi dynamique d'un mélange de ces molécules. Nous avons connecté des fioles contenant les formes énantiopures de (+)- et (-)- camphre et fenchone au jet de gaz. Nous les avons ouvertes alternativement pour varier de manière continue la composition du jet de gaz dans le VMI. Les images VMI ont été enregistrées à la volée pendant que la lame quart d'onde tournait de manière continue. Les paramètres expérimentaux sont les mêmes que précédemment. Nous effectuons ensuite une analyse de Gabor avec une porte gaussienne de 30 s (FWHM), et calculons pour chaque position de la porte $\overline{\mathcal{P}}^{sym}(p_z, 2k\Omega_0)$ et $\overline{\mathcal{P}}^{anti}(p_z, (2k+1)\Omega_0)$.

La partie symétrique $\overline{\mathcal{P}}^{sym}(p_z, 2\Omega_0)$ est utilisée pour extraire les proportions relatives de fenchone et de camphre dans le gaz. Cependant, nous ne pouvons pas connaître directement les proportions relatives de fenchone et de camphre dans le liquide. En effet, ces deux composés ont des pressions de vapeurs saturantes différentes, changeant leurs proportions relatives dans le gaz par rapport à celui du liquide. Enfin, notre méthode de détection dans le gaz par photoionisation ne donne pas directement la proportion relative des deux. La quantité de photoélectrons mesurée dépend en effet de la molécule, notamment du potentiel d'ionisation, des résonances intermédiaires et de l'intensité du laser. Il serait cependant possible de connaître la proportion dans le mélange gazeux si nous faisons deux mesures indépendantes : pour chacun des composés, nous pourrions connaître le signal obtenu à une densité de gaz donnée, mesurée par une jauge

d'ionisation. Cette calibration du signal avec la densité pour la fenchone et le camphre, nous permettrait de connaître la composition d'un mélange gazeux des deux composés. Cependant, pour extraire la proportion exacte de la fenchone par rapport au camphre dans le mélange liquide, il faudrait ensuite corriger de la pression de vapeur saturante pour ces deux composés. Par simplicité, quand nous parlerons dans la suite de la proportion de chacune des espèces, nous sous-entendrons seulement celle détectée directement dans le gaz par notre technique.

Nous pouvons cependant déterminer l'excès énantiomérique pour chaque espèce où nous utilisons les deux principales composantes fréquentielles de la partie antisymétrique (figure 3.11 c, d) $\overline{\overline{\mathcal{P}}}^{anti}(p_z, \Omega_0)$ et $\overline{\overline{\mathcal{P}}}^{anti}(p_z, 3\Omega_0)$.

Concrètement, nous effectuons des ajustements de la projection 1D mesurée à chaque instant sur les bases des projections 1D du camphre et de la fenchone pour obtenir la proportion et l' ee de chaque molécule. Tout d'abord nous déterminons la contribution des deux composants A et B sur le signal des photoélectrons. Nous utilisons une méthode des moindres carrés pour minimiser le carré quadratique moyen multi-fréquence, appelé f :

$$\begin{aligned} f = & \left| \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{sym}_{mix}(p_z, 2\Omega_0) - a \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{sym}_A(p_z, 2\Omega_0) - (1-a) \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{sym}_B(p_z, 2\Omega_0) \right|^2 \\ & + \alpha_4 \left| \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{sym}_{mix}(p_z, 4\Omega_0) - a \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{sym}_A(p_z, 4\Omega_0) - (1-a) \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{sym}_B(p_z, 4\Omega_0) \right|^2 \\ & + \alpha_6 \left| \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{sym}_{mix}(p_z, 6\Omega_0) - a \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{sym}_A(p_z, 6\Omega_0) - (1-a) \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{sym}_B(p_z, 6\Omega_0) \right|^2 \\ & + \dots \end{aligned}$$

où a et $(1-a)$ sont les contributions relatives des composants A et B, α_j sont les coefficients utilisés pour ajuster le poids relatif de chaque fréquence $j\Omega_0$, $j \in 2\mathbb{N}_{>1}$. Dans notre cas, nous avons simplement utilisé le premier pic de Fourier et mis à 0 les ordres supérieurs ($\alpha_4 = \alpha_6 = \dots = 0$).

Après avoir eu la proportion relative de A et B, nous pouvons ensuite déterminer l' ee de chacun (ee_A et ee_B) en minimisant la fonction g suivante :

$$\begin{aligned} g = & \left| \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{anti}_{mix}(p_z, \Omega_0) - a \cdot ee_A \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{anti}_A(p_z, \Omega_0) - (1-a) \cdot ee_B \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{anti}_B(p_z, \Omega_0) \right|^2 \\ & + \beta_3 \left| \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{anti}_{mix}(p_z, 3\Omega_0) - a \cdot ee_A \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{anti}_A(p_z, 3\Omega_0) - (1-a) \cdot ee_B \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{anti}_B(p_z, 3\Omega_0) \right|^2 \\ & + \beta_5 \left| \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{anti}_{mix}(p_z, 5\Omega_0) - a \cdot ee_A \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{anti}_A(p_z, 5\Omega_0) - (1-a) \cdot ee_B \overline{\overline{\mathcal{P}}}^{anti}_B(p_z, 5\Omega_0) \right|^2 \\ & + \dots \end{aligned}$$

où β_j sont les coefficients utilisés pour ajuster le poids relatif de chaque fréquence des espèces chirales au sein du gaz. Nous avons ici choisi $\beta_3 = 10$, car ceci permet d'équilibrer les signaux issus des composantes oscillant à Ω et 3Ω . Les ordres supérieurs de β_j ont été mis à 0.

Ces procédures de minimisation permettent de remonter à la proportion des espèces chirales

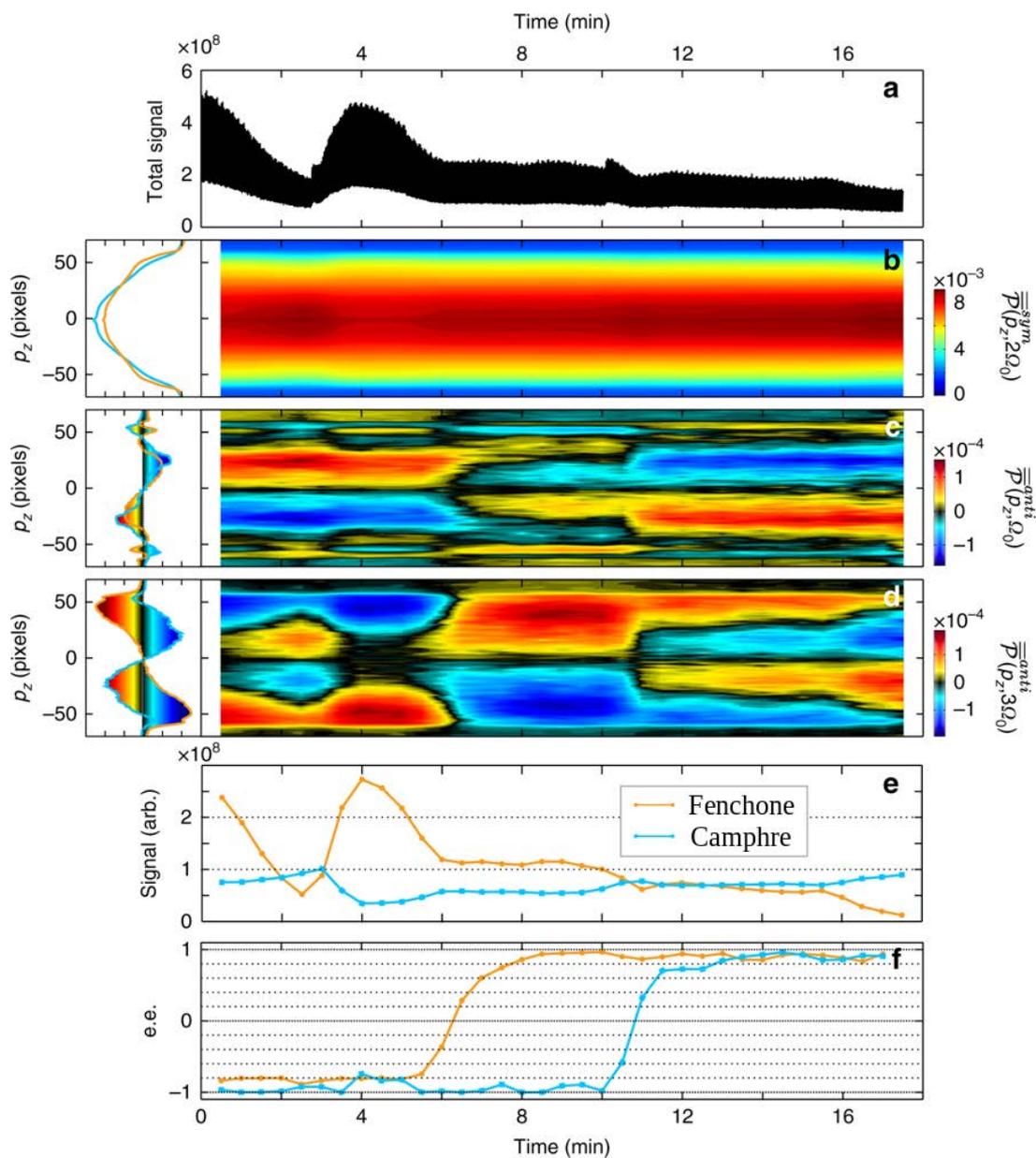


Figure 3.11 – Analyse en temps réel de la dynamique de mélange camphre-fenchone. Les signatures $\overline{\overline{P}}^{sym}(p_z, 2\Omega_0)$, $\overline{\overline{P}}^{anti}(p_z, \Omega_0)$ et $\overline{\overline{P}}^{anti}(p_z, 3\Omega_0)$ de la (+)-fenchone (orange) et du (+)-camphre (bleu) sont enregistrées en utilisant deux échantillons purs avant la mesure dynamique et sont présentées dans la colonne gauche. À $t = 0$ min, deux fioles de (-)-fenchone et de (-)-camphre sont connectés au jet de gaz. À $t = 2$ min 30 s, la vanne d'ouverture a été ajustée pour augmenter la proportion de fenchone. À $t = 5$ min, la fiole de (-)-fenchone a été fermée et celle de (+)-fenchone ouverte. À $t = 10$ min, la fiole de (-)-camphre a été fermée et celle de (+)-camphre ouverte. (a) Signal total provenant du mélange de gaz. (b) Évolution temporelle de la projection 1D à $2\Omega_0$, extraite d'une analyse de Gabor sur une fenêtre de 30 s. (c) Distribution 1D antisymétrique à Ω_0 . (d) Distribution 1D antisymétrique à $3\Omega_0$. (e) Contributions au signal total et (f) à l'excès énantiomérique de la fenchone (orange) et camphre (bleu) trouvés par les ajustements des parties symétriques et antisymétriques. La figure est tirée de la publication [Comby 18b].

au sein du gaz ainsi qu'à leur excès énantiomérique respectif. Dans la figure 3.11, nous montrons le mélange dynamique ainsi que le suivi des proportions moléculaires et de leur ee . Au départ, les fioles de (-)-camphre et de (-)-fenchone sont ouvertes. De $t = 0$ à $t = 2$ min 30 s, le signal total décroît. La figure 3.11 (e), montre que cette décroissance est provoquée par une chute de la pression de fenchone. À $t = 2$ min 30 s, nous avons augmenté la pression de (-)-fenchone en ouvrant un peu plus la vanne de sa fiole et en fermant un peu celle du (-)-camphre, augmentant le signal total (figure 3.11 a) et celui de la fenchone (figure 3.11 e). Durant cette phase, malgré les variations du signal, nous arrivons à déterminer précisément les deux ee , avec $ee_{fenchone} = -82 \pm 5\%$ et $ee_{camphre} = -94 \pm 2\%$ à un intervalle de confiance de 95%. À $t = 5$ min, nous sommes passés à l'autre énantiomère de la fenchone, passant de la (-)- à la (+)-fenchone. Le c-PEELD est clairement capable de détecter cette transition, et nous voyons un régime de changement d'énantiomère en 3 min environ. Nous notons d'ailleurs que l'ouverture du nouvel énantiomère de fenchone ne perturbe absolument pas la mesure de quantité et d' ee du camphre. Notre méthode permet donc de bien découpler les deux. De $t = 9$ min jusqu'à la fin de la mesure, $ee_{fenchone} = 91 \pm 8\%$. À $t = 10$ min, nous avons changé d'énantiomère du camphre. La mesure d' ee arrive à suivre parfaitement l'évolution des deux composés indépendamment. Cette mesure prouve donc que le c-PEELD est parfaitement capable de suivre la composition d'un mélange avec une bonne précision de mesure de l'ordre de quelques %. Nous notons d'ailleurs que bien que la fenchone et le camphre aient la même masse, ils sont parfaitement distinguables par notre technique, là où une technique par détection de masse échouerait probablement.

Pour prouver la répétabilité de notre technique, nous montrons dans la figure 3.12 les résultats d'une seconde expérience où nous avons utilisé un ensemble à 5 fioles :

- fiole (1) : (+)-camphre ayant un ee de $\sim +100\%$
- fiole (2) : (-)-camphre ayant un ee de -94%
- fiole (3) : (+)-fenchone ayant un ee de $\sim +100\%$
- fiole (4) : (-)-fenchone ayant un ee de -82%
- fiole (5) : racémique de (+)- et (-)-fenchone ($ee \sim 0\%$)

À $t = 0$, les deux fioles de (+)-fenchone et de (+)-camphre sont connectées au jet de gaz. À $t = 5$ min, nous avons fermé la fiole (+)-fenchone et ouverte la fiole de (-)-fenchone. À $t = 10$ min, nous avons fermé les vannes de (-)-fenchone et de (+)-camphre, et ouvert les vannes de (-)-camphre et de fenchone racémique. Nous observons des oscillations du signal provenant de la fenchone, car nous avons essayé d'ajuster la quantité de signal en fermant légèrement la vanne. Malgré ces oscillations, nous observons que l'excès énantiomérique est toujours très bien retrouvé, prouvant que notre mesure d' ee est robuste vis-à-vis du niveau de signal. C'est seulement autour de $t = 4$ min, où nous avons laissé la vanne fermée trop longtemps et que le signal de la fenchone est nul, que son ee ne peut plus être déterminé. Nous observons aussi vers la fin du scan que notre algorithme est parfaitement capable de suivre un mélange où l' ee est nul. Enfin, le passage du (+)- au (-)-camphre entamé à $t = 10$ min met environ 4 min à s'établir, laps de temps beaucoup plus grand pour la fenchone qui prend elle moins de 2 min pour se stabiliser. Cela est possiblement dû à la nature des composés qui diffusent plus ou moins

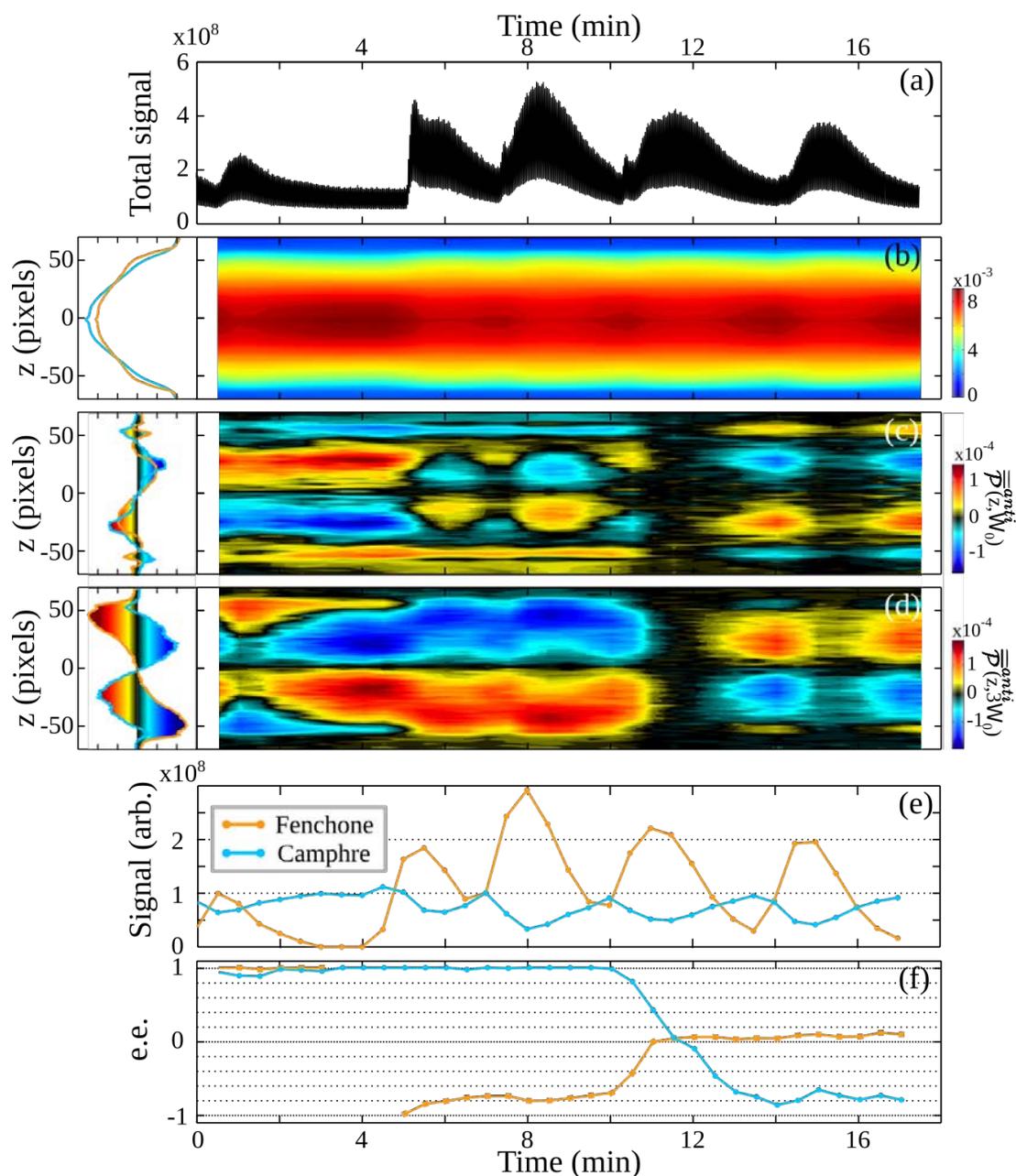


Figure 3.12 – Analyse en temps réel de la dynamique de mélange camphre-fenchone. Les signatures $\overline{\mathcal{P}}^{sym}(p_z, 2\Omega_0)$, $\overline{\mathcal{P}}^{anti}(p_z, \Omega_0)$ et $\overline{\mathcal{P}}^{anti}(p_z, 3\Omega_0)$ de la (+)-fenchone (orange) et du (+)-camphre (bleu) sont enregistrés en utilisant deux échantillons purs avant la mesure dynamique et sont présentées dans la colonne gauche. À $t = 0$ min, deux fioles de (+)-fenchone et de (+)-camphre sont connectées au jet de gaz. À $t = 5$ min, nous avons fermé la fiole de (+)-fenchone et ouverte la fiole de (-)-fenchone. À $t = 10$ min nous avons fermé les vannes de (-)-fenchone et de (+)-camphre, et ouvert les vannes de (-)-camphre et de fenchone racémique. (a) Signal total provenant du mélange de gaz. (b) Évolution temporelle de la projection 1D à $2\Omega_0$, extraite d'une analyse de Gabor sur une fenêtre de 30s. (c) Distribution 1D antisymétrique à Ω_0 . (d) Distribution 1D antisymétrique à $3\Omega_0$. (e) Contributions au signal total et (f) à l'excès énantiomérique de la fenchone (orange) et camphre (bleu) trouvées par ajustement des parties symétriques et antisymétriques.

rapidement dans les tubes. En effet, le camphre est cristallin à température ambiante, et met probablement plus du temps à dégazer que la fenchone lorsqu'il s'est déposé sur les tuyaux.

III Conclusion et perspectives

Le c-PEELD est un moyen très efficace pour mesurer l'excès énantiomérique d'un échantillon gazeux. Nous arrivons à obtenir des niveaux de précisions similaires aux techniques de référence, mais avec un temps d'acquisition bien inférieur : la technique c-PEELD détermine l'*ee* avec une précision de 5 % en 3 secondes et 0.4 % en 10 minutes. Elle est capable de suivre en temps réel l'évolution de la composition chimique et énantiomérique d'un échantillon gazeux.

Il nous semble alors possible de développer un prototype capable de suivre en direct l'*ee* lors de réactions chimiques ou lors de la production d'espèces chirales. En effet, en combinant l'utilisation de lasers fibrés de haute puissance et haute cadence, déjà largement utilisés dans l'industrie, à un détecteur VMI compact et une technique d'acquisition et d'analyse fiable et robuste, nous pensons que cette méthode pourrait être installée dans un environnement applicatif, pour suivre en direct la qualité d'un produit créé. Par exemple, lors de réactions énantiosélectives par catalyse asymétrique, permettant de créer un énantiomère spécifique, le catalyseur a une durée de vie finie et notre instrument serait capable de suivre en direct la baisse de son efficacité. Notre capacité à mesurer plusieurs molécules dans un même échantillon pourrait également avoir des applications pour l'analyse d'huiles essentielles, afin d'en distinguer les origines géographiques ou de détecter des contrefaçons.

Chapitre 4

Dichroïsme Circulaire de Photoélectron résolu à l'échelle femtoseconde

Nous avons étudié dans le chapitre 2 l'effet des résonances sur le PECD dans un schéma REMPI, qui offre la possibilité d'effectuer des mesures pompe-sonde ultrarapides.

Dans un schéma pompe-sonde, une première transition lié-lié est effectuée par un photon pompe jusqu'à un état excité. Puis, après un certain délai τ , une seconde transition lié-continu par un photon sonde est effectuée pour projeter l'état excité dans le continu, générant un électron mesurable par un capteur, qui nous renseigne sur l'état excité au délai τ . En variant le délai pompe-sonde, il est possible de reconstruire les dynamiques d'excitation de la molécule. En partant d'impulsions de durées femtosecondes, il est alors possible de remonter à des dynamiques moléculaires ultrarapides.

Ces mesures de spectroscopies de photoélectrons résolues en temps sont appelées TR-PES. Grâce à la durée ultrabrève de nos impulsions, nous avons accès à une résolution femtoseconde de la dynamique.

Si le TR-PES peut donner, par exemple, le temps de vie d'état excité, nous pourrions dans le cas des molécules chirales observer des effets plus fins au travers de la dépendance temporelle du PECD. En effet, nous avons vu dans le cas statique que le PECD montrait une sensibilité exacerbée aux structures électronique et nucléaire. Ainsi, nous souhaitons effectuer des mesures de PECD résolu en temps (TR-PECD), qui ont le potentiel d'imager des dynamiques subtiles que le TR-PES ne saurait révéler.

Le schéma expérimental que nous utiliserons est présenté en figure 4.1. Il est similaire au REMPI [1+1'] où la première impulsion est polarisée linéairement et la seconde circulairement. La seule différence est que nous faisons varier le délai entre la pompe et la sonde qui nous permet de suivre le PECD au cours du temps. Ce PECD résolu en temps, nous donnera de précieuses informations sur les dynamiques chirales mises en jeu lors de la photoexcitation.

Cette étude été réalisée en collaboration avec le support théorique de Martial Boggio-Pasqua de l'université de Toulouse.

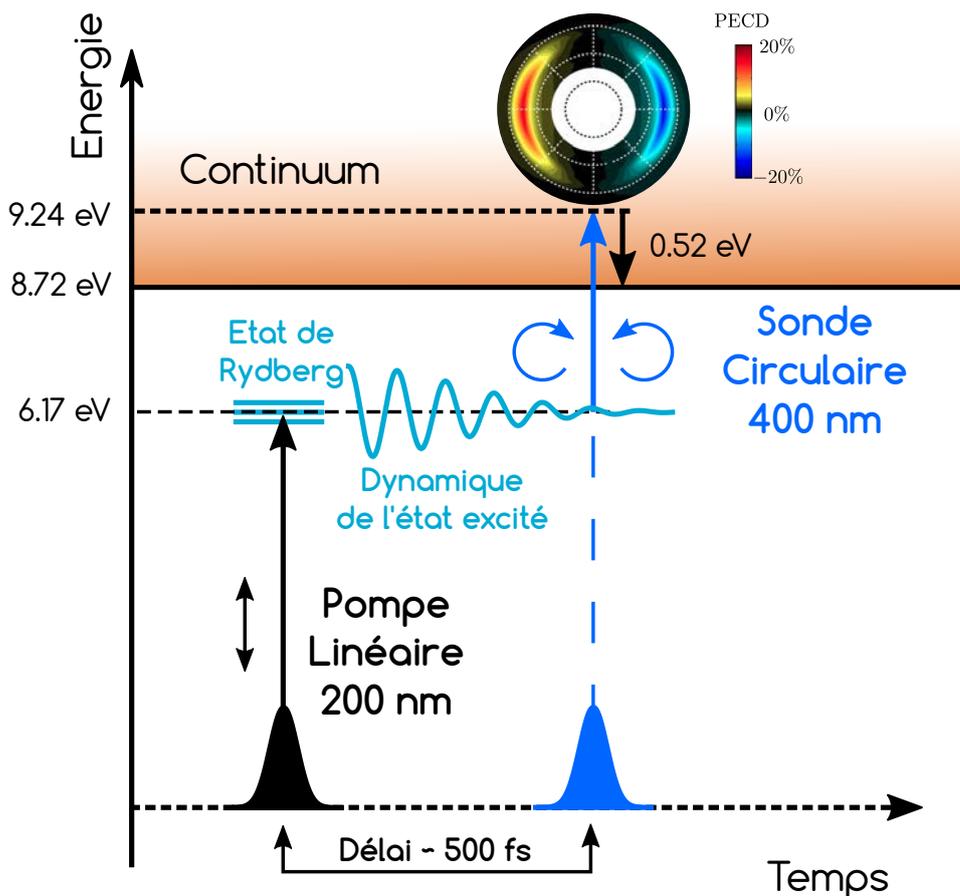


Figure 4.1 – Schéma de l'expérience du PECD résolu en temps. Le schéma est similaire à l'ionisation à deux couleurs, où nous varions maintenant le délai entre la pompe et la sonde qui permet d'observer des dynamiques chirales de l'état excité.

I Dynamique de relaxation dans le Dichroïsme Circulaire de Photoélectrons résolu à l'échelle femtoseconde (TR-PECD)

I. 1 Dispositif expérimental

Nous reprenons le montage expérimental utilisé dans la salle Aurore 4, où nous avons effectué les expériences de photoionisation résonante [1 + 1']. La première impulsion pompe à 201 nm (6.27 eV, 30 meV de largeur spectrale FWHM, 2 μ J) photoexcite des états (3s) de Rydberg. La seconde impulsion sonde à 404 nm (3.07 eV, 35 meV de largeur spectrale FWHM) et ionise les molécules excitées par absorption d'un photon.

Les deux impulsions sont focalisées indépendamment et superposées spatialement dans le VMI. Elles ont une intensité de 5×10^{11} W.cm⁻² pour la pompe et de l'ordre de 1×10^{11} W.cm⁻² pour la sonde. Les intensités de la pompe et de la sonde ont été ajustées de telle sorte qu'aucun électron ou ion ne résulte de l'interaction avec une seule des deux impulsions. Cela garantit un bon contraste de mesure pour isoler la dynamique de l'état excité.

La durée des impulsions n'est pas limitée par transformée de Fourier en raison de l'importante dispersion de l'UV dans les optiques en transmission comme les cristaux, les lentilles de

focalisation ou la fenêtre d'entrée du VMI. La résolution temporelle de l'expérience est alors de 170 fs, qui est déterminée par l'observation du fragment de $C_4H_5O^+$ résultant d'une ionisation dissociative. Cette fragmentation n'est possible que lorsque la molécule absorbe davantage de photons, qui n'est visible que durant la superposition temporelle de la pompe et la sonde.

Cette résolution peut sembler décevante sachant que nous partons d'impulsions à 800 nm de 25 fs, mais se révèle suffisante pour les premières dynamiques que nous souhaitons résoudre à l'échelle picoseconde. Améliorer cette résolution en limitant la dispersion nécessiterait de passer une partie du montage de conversion de fréquence sous vide. Il faudrait également utiliser des optiques en réflexion pour la focalisation. Toutefois, les cristaux non-linéaires deviennent eux-mêmes limitants, et les meilleures résolutions temporelles dans l'UV reposent sur une conversion de fréquence par mélange à 4 ondes dans un gaz, permettant d'atteindre des durées de 1.9 fs sur une bande spectrale allant de 210 à 340 nm [Galli 19].

La mesure chirale de la dynamique femtoseconde de l'état de Rydberg se fait au travers d'une mesure de PECD. Ici, nous ne nous intéressons qu'à la chiralité de l'état excité, et la configuration des polarisations est donc :

- 201 nm et polarisation linéaire pour la pompe qui induit alors un peuplement de la résonance (création d'un état excité),
- 404 nm et polarisation circulaire pour la sonde qui crée l'asymétrie de photoélectrons encodant la chiralité de la transition excité-continu.

À chaque délai pompe-sonde, nous enregistrons les images L et R, correspondant respectivement aux polarisations circulaires gauche et droite de la sonde. Pour minimiser l'influence des dérives lentes dans l'expérience, l'hélicité est changée alternativement toutes les 45 s, et 45 000 tirs laser sont acquis pour chaque délai. Dans un second temps, pour améliorer encore la statistique, le scan pompe-sonde est répété 16 fois, et les données sont moyennées. Nous enregistrons enfin des images de bruit de fond où la pompe est seule, puis soustrayons ce fond sur l'ensemble des scans avant de l'analyser.

I. 2 Résultats

Nous présentons les données expérimentales obtenues dans la (+)-fenchone en figure 4.2. Le spectre de photoélectrons (PES) est défini comme la moyenne des images L et R : $PES=(L+R)/2$ après inversion par l'algorithme pBasex. En figure 4.2 (d), nous montrons l'évolution de la PES. La PES est centrée autour de 0.52 eV, ce qui correspond à une transition $[1+1']$ (6.17 eV pour la pompe, 3.07 eV pour la sonde avec un I_p de 8.72 eV pour la fenchone : $6.17 + 3.07 - 8.72 = 0.52$ eV). L'évolution temporelle de la PES suit une loi exponentielle décroissante de durée en $1/e$ de 3.3 ps. Cette évolution ne montre aucune autre spécificité, notamment aucun décalage du spectre de photoélectrons en fonction du délai, et décrit simplement la durée de vie de l'état excité.

Si nous nous intéressons maintenant au PECD, il montre une dynamique plus riche. Le PECD est défini ici comme étant la différence des images L et R normalisée par le maximum de la PES : $PECD = 2(L-R)/\max(L+R)$. Comparativement à la normalisation effectuée usuellement

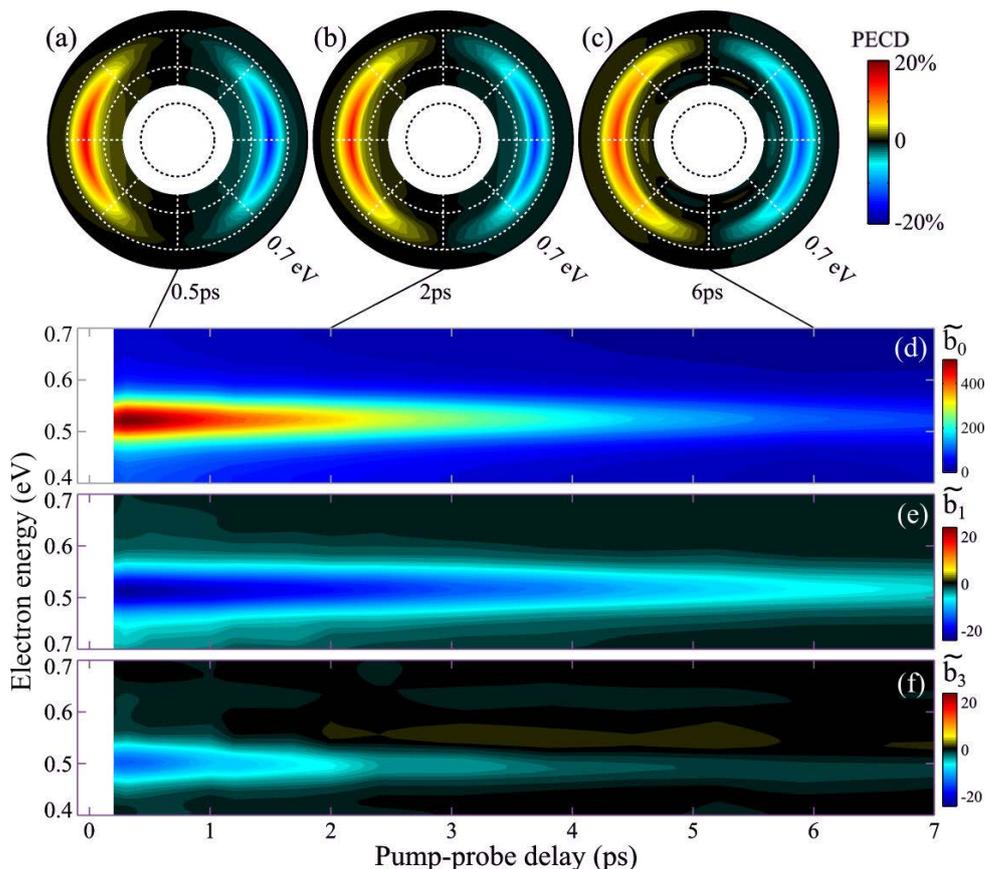


Figure 4.2 – PECD $[1+1']$ résolu en temps dans la (+)-fenchone. Dans cette expérience, nous avons utilisé une impulsion pompe de 201 nm polarisée linéairement et une impulsion sonde de 404 nm polarisée circulairement (sonde). En (a), (b) et (c) nous présentons le PECD mesuré aux délais pompe-sonde de 0.5 ps, 2 ps et 6 ps. La direction de propagation de la lumière est selon l'axe horizontal. Le rayon des graphes polaires représente l'énergie cinétique des photoélectrons qui s'étend de 0 à 7 eV. En bas, nous présentons l'évolution en fonction de l'énergie et du délai pompe-sonde des coefficients des polynômes de Legendre : \tilde{b}_0 (d), \tilde{b}_1 (e) et \tilde{b}_3 (f). La figure est tirée de la publication [Beaulieu 16c].

dans les expériences de PECD ($2(L-R)/(L+R)$), la normalisation par $\max(L+R)$ permet d'éviter les fortes augmentations de PECD dans les zones où le signal total ($L+R$) est faible. De plus, nous avons antisymétrisé chaque image de PECD par rapport à la direction de propagation du laser pour s'astreindre des inhomogénéités du détecteur.

Nous présentons en figure 4.2 (a), (b) et (c) trois PECD à différents délais : 0.5, 2 et 6 ps. La première information remarquable est que nous sommes capables de mesurer un PECD significatif à partir des états de Rydberg en dehors de la durée de corrélation croisée. Pourtant les électrons de Rydberg sont éléments d'orbitales diffuses s'étendant loin du cœur ionique et ne ressentant donc a priori que faiblement le potentiel chiral de la molécule. Nous pourrions donc nous attendre à mesurer un PECD faible, mais il atteint ici jusqu'à 20 % du signal maximal. Ceci est une illustration du caractère non-local du PECD : même si les électrons sont faiblement liés, ils explorent tout de même le potentiel chiral lors de leur ionisation dans le champ polarisé circulairement, ce qui confère une forte asymétrie avant/arrière à leur distribution d'éjection. En observant plus en détail l'évolution du PECD en fonction du délai pompe-sonde, nous notons que l'amplitude de l'asymétrie diminue légèrement, tandis que la distribution angulaire devient

moins piquée autour de l'axe de propagation de la lumière.

Afin de quantifier cette évolution, nous pouvons décomposer les distributions angulaires de PECD en polynômes de Legendre. Sachant que l'ionisation résulte de l'absorption de 2 photons, on a selon (2.4) : $\text{PECD} = \tilde{b}_1(\epsilon)P_1(\cos\theta) + \tilde{b}_3(\epsilon)P_3(\cos\theta)$, où les coefficients $\tilde{b}_i(\epsilon)$ ne coïncident pas avec les amplitudes $b_i(\epsilon)$ construisant la section différentielle d'ionisation puisque la superposition à une impulsion linéaire et d'une impulsion circulaire brise la symétrie cylindrique de l'interaction (voir section I. 1. b.1 du chapitre 2).

Les évolutions de \tilde{b}_1 et \tilde{b}_3 sont montrées en figure 4.2 (e) et (f) respectivement. Les deux composantes sont centrées à la même énergie de photon que la PES, autour de 0.52 eV. Aux faibles délais, \tilde{b}_1 et \tilde{b}_3 sont du même ordre de grandeur si bien que leur superposition donne un PECD plutôt piqué angulairement le long de l'axe de propagation du laser. Cependant, \tilde{b}_3 décroît bien plus rapidement que \tilde{b}_1 . En effet, un ajustement exponentiel révèle que \tilde{b}_3 a un temps caractéristique de décroissance de 1.4 ps tandis que celui de \tilde{b}_1 est de 3.9 ps. Ainsi, au-delà de 2 ps, l'asymétrie ne dépend plus que de \tilde{b}_1 , ce qui est la situation habituelle pour du PECD produit par absorption à un photon.

Comment peut-on expliquer la décroissance rapide du \tilde{b}_3 ? Comme nous l'avons vu dans le cas du PEELD, l'impulsion pompe conduit à un processus de photoexcitation dans lequel seules les molécules ayant un moment de transition lié-lié proche de la polarisation linéaire seront significativement excitées. Ainsi l'ensemble des molécules excitées a une distribution fortement anisotrope, ce qui affecte grandement le PECD au travers du \tilde{b}_3 .

Ensuite, après excitation par la pompe, les molécules sont libres de tourner : l'anisotropie d'excitation va se relaxer [Blokhin 03]. Ainsi après quelques picosecondes, les molécules excitées vont retrouver une distribution isotrope. Le PECD que nous mesurons aux grands délais est donc le PECD à un photon d'un ensemble de molécules excitées aléatoirement alignées, ce qui explique que seul \tilde{b}_1 intervienne.

Nous nous sommes focalisés jusqu'à présent sur les dynamiques lentes du PECD. Cependant les mesures montrent que le PECD encode aussi une dynamique plus rapide. Nous quantifions l'asymétrie des électrons en calculant le PECD multiphotonique moyenné sur les hémisphères avant et arrière, selon (1.33) : $\text{PECD} = 1/\tilde{b}_0 \cdot (2\tilde{b}_1 - 1/2 \tilde{b}_3)$. Les coefficients \tilde{b}_1 et \tilde{b}_3 sont intégrés en énergie sur la largeur de bande de la PES.

Les résultats sont présentés en figure 4.3 (a) et (b). Nous observons que le PECD présente une très forte décroissance autour de 400 fs avant de remonter à des valeurs plus élevées. Comment expliquer ce régime transitoire?

Nous présentons les résultats des calculs TDDFT réalisés par Baptiste Fabre, qui montrent la myriade de modes vibrationnels dans l'état de 3s atteignables par la largeur spectrale de l'impulsion. La grande sensibilité du PECD fait en sorte que son amplitude et son signe dépendent de chaque état impliqué. Sachant que les géométries d'équilibre de l'état fondamental S_0 et du 3s sont significativement différentes, notamment en ce qui concerne la longueur de la liaison C1-C2 (figure 4.3 (c)), un très grand nombre de modes vibrationnels est peuplé lors de l'étape d'excitation de l'état de Rydberg 3s. Ces modes vibrationnels ont chacun un PECD propre, et peuvent avoir des signes et des amplitudes opposés, comme cela a été démontré dans [Garcia 13].

Ainsi, comme illustré dans la figure 4.4 (a) et (b), l'excitation conduit à la superposition

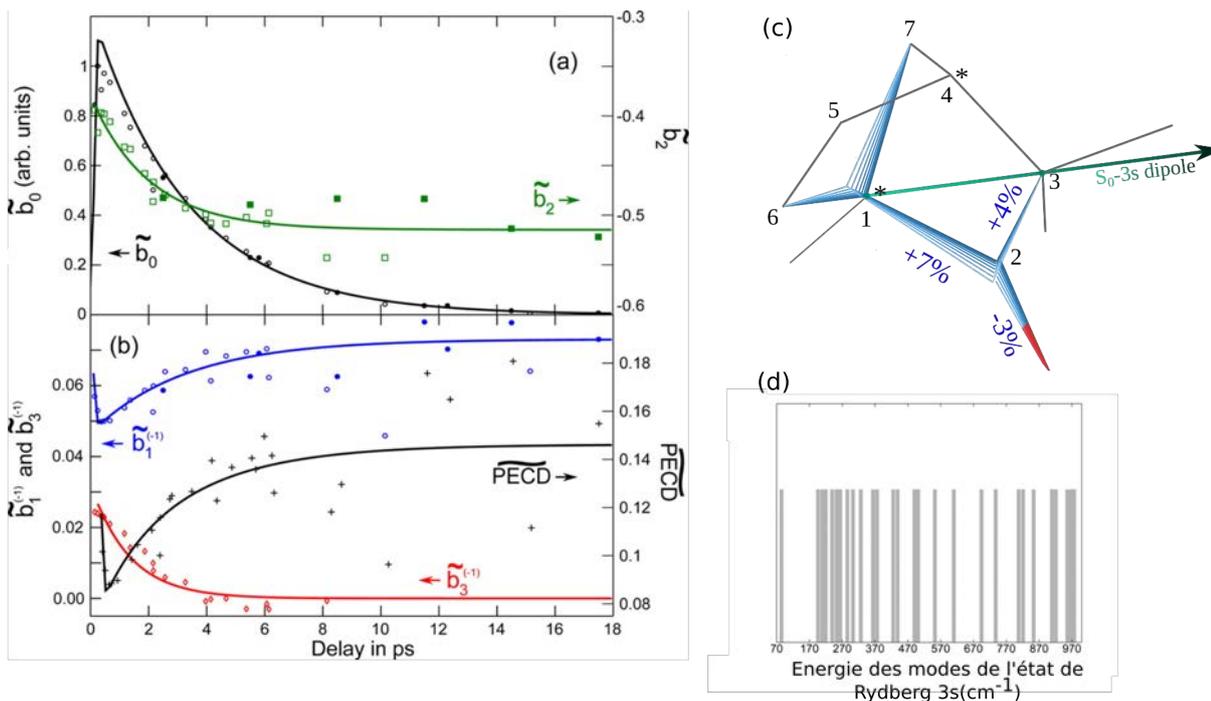


Figure 4.3 – (a) et (b) : Évolution des coefficients \tilde{b}_i . Les symboles vides sont ceux de la (-)-fenchone et ceux pleins sont ceux de la (+)-fenchone qui prouvent une belle inversion du signe des coefficients impairs par changement de chiralité de l'échantillon. En (a), \tilde{b}_0 est en noir, \tilde{b}_2 en vert. En (b), nous présentons le $\tilde{b}_1^{(-)}$ et le $\tilde{b}_3^{(-)}$ ainsi que le PECD. (c) Modification de la géométrie de la molécule de fenchone induite par photoexcitation électronique. Après excitation de l'état électronique fondamental jusqu'à l'état excité de Rydberg 3s, la molécule subit un réarrangement nucléaire, illustré par les lignes bleues et rouges (issus de calculs TDDFT et CASSCF). En (d), nous représentons les nombreux modes de vibrations de l'état de Rydberg 3s triés en énergie. La figure est tirée de la publication [Comby 16] et de [Beaulieu 16c].

d'une multitude de modes vibrationnels et l'on assiste très rapidement à un processus de redistribution vibrationnelle inhérente à la propension de la molécule excitée à tendre vers la géométrie d'équilibre de l'état 3s. Ceci tend à diminuer statistiquement le PECD qui est une somme des PECD individuels de signe et d'amplitude différents.

Cependant, aux délais plus longs ($\tau > 1$ ps), l'état électronique excité tend aussi à relaxer, par des transitions (vibroniques) vers les états de valence de plus faibles énergies (figure 4.4 (c)). Ce processus, dit de conversion interne, est très sélectif vis-à-vis des modes vibrationnels. Aussi, seuls quelques rares modes survivent aux temps longs et le PECD total redevient plus important, car il provient de la superposition d'un petit nombre de PECD individuels.

Finalement, ces mesures de dynamiques de relaxation vibronique sont ici limitées par la résolution temporelle de l'expérience. Afin d'améliorer cette résolution, qui est principalement liée à la durée des impulsions à 201 nm, nous avons effectué des expériences en remplaçant l'étape de pompe par une absorption de deux photons à 400 nm, et la sonde par une absorption à deux photons à 800 nm (schéma [2+2']). Ces résultats sont présentés dans l'article [Beaulieu 16c]. Cette étude nous a permis d'obtenir une résolution inférieure à 50 fs. Cependant, l'intervention d'un plus grand nombre de photons dans les étapes pompe et sonde rend la distribution angulaire du PECD plus complexe, et donc l'interprétation moins aisée.

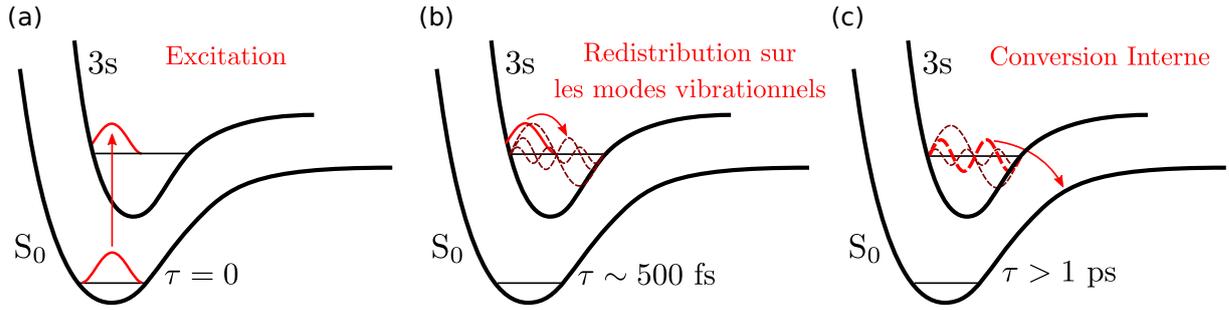


Figure 4.4 – Schéma des dynamiques mises en jeu dans le TR-PECD de la fenchone. (a) Excitation de l'état S_0 atteignant l'état de Rydberg $3s$. (b) Redistribution sur les modes vibrationnels se déroulant sur une échelle de temps typique de 500 fs. (c) Conversion interne se déroulant sur des échelles de temps plus longues (> 1 ps), où la plupart des états relaxent vers des états de valence de plus faible énergie.

I. 3 Conclusion du TR-PECD

En conclusion, le TR-PECD fournit des informations que le TR-PES n'est pas capable de donner, notamment sur des effets de photosélection de l'état excité ou des couplages vibroniques. Le TR-PECD met en exergue des dynamiques complexes de grosses molécules chirales, regroupant en une observable simple l'empreinte d'un ensemble de dynamiques complexes.

Cette étude de relaxation de système chiraux résolue à l'échelle femtoseconde ouvre la voie aux investigations de dynamiques chirales ultrarapides pour étudier des phénomènes plus complexes comme la chiralité transitoire. Avant d'aller étudier le PECD à des échelles de temps aussi courtes que l'attoseconde, nous avons observé un effet très curieux et au départ contre-intuitif : le PXCD ...

II Dichroïsme Circulaire de PhotoExcitation (PXCD)

L'étude que nous présentons ici a été réalisée en collaboration avec Gustavo Garcia et Laurent Nahon du synchrotron SOLEIL, avec Romain Généaux du LIDYL et avec le support théorique de Alex Harvey, Zdeněk Mašín, Andrés Ordonez et Olga Smirnova du Max-Born-Institut.

L'importance du processus de photosélection inhérent à la polarisation de l'impulsion pompe dépend de l'échantillon chiral considéré. Important dans la fenchone (puisque que conduisant à un fort \tilde{b}_3 dans les expériences précédentes), nous avons vu au chapitre 2 que l'hélicité de l'impulsion pompe n'avait que peu d'influence sur le PECD dans l'étude du limonène en REMPI [1+1']. En effet, que la pompe soit polarisée circulairement (figure 2.4) ou linéairement (figure 2.7, les PECD obtenus sont relativement similaires. Nous présentons aussi le PECD obtenu pour deux hélicités de pompes différents en figure 4.5.

Si les deux PECD sont proches, ils ne sont tout de même pas strictement identiques. Il est donc légitime de se demander si l'étape d'excitation par une impulsion polarisée circulairement est capable d'induire une asymétrie avant/arrière dans la distribution des électrons ionisés par une impulsion polarisée linéairement.

En partant du montage expérimental identique au TR-PECD (pompe 201 nm, sonde

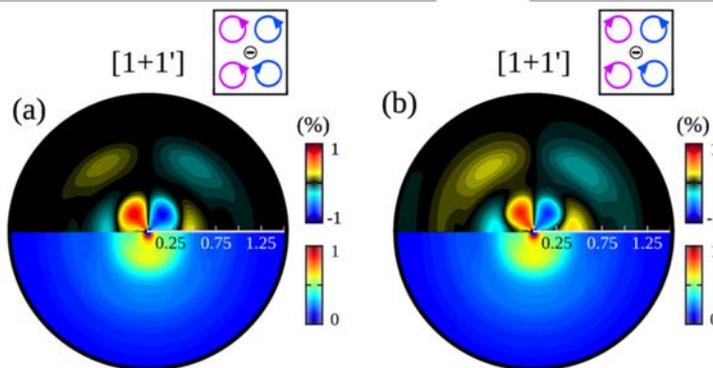


Figure 4.5 – PECD du (+)-limonène dans le schéma d’ionisation $[1 + 1']$ ($199 \text{ nm} + 402 \text{ nm}$) en utilisant deux combinaisons de polarisation différentes. Les hémisphères inférieures sont des coupes du 3D-PAD, en échelle linéaire, et les hémisphères supérieures représentent les coupes du 3D-PECD qui ont été ensuite normalisées par le maximum absolu du signal de photoélectrons. En (a), le faisceau à 199 nm a une polarisation circulaire gauche, tandis qu’en (b), il a une polarisation circulaire droite. La figure est adaptée de la publication [Beaulieu 18b].

404 nm), nous avons simplement changé l’état de polarisation des deux. Nous sommes ainsi passés au cas où le 201 nm était circulaire et le 404 nm linéaire. En prenant des images différentielles (201 nm circulaire gauche moins 201 nm circulaire droite) comme pour le PECD classique, nous montrons en figure 4.6 l’asymétrie de la distribution des photoélectrons à un délai bien supérieur à la durée de corrélation croisée de la pompe et de la sonde. Nous montrons aussi dans cette figure le résultat pour l’énantiomère opposé montrant bel et bien une inversion de signe et prouvant donc la nature véritablement chiroptique de cet effet. Il existe alors un dichroïsme circulaire de photoélectrons lié simplement à l’étape d’excitation.

II. 1 Origines du PXCD et du PXECD

Comment expliquer l’observation de cette asymétrie avant/arrière dans la distribution d’électrons éjectés, alors que l’étape d’ionisation n’est pas chirale puisque l’impulsion sonde est polarisée linéairement? Des calculs réalisés par Bernard Pons, négligeant la dynamique vibrationnelle, ont révélé que cette asymétrie n’existait que si plusieurs états électroniques étaient peuplés lors de la photoexcitation. L’asymétrie avant/arrière se construit lors de l’étape de photoexcitation de la molécule seulement si un paquet d’onde électronique est créé. Nous avons nommé ce processus de création d’un paquet d’onde lié asymétrique Dichroïsme Circulaire de PhotoExcitation, PXCD. L’ionisation de ce paquet d’onde par absorption de rayonnement polarisé linéairement produit ensuite une asymétrie dans la distribution de photoélectrons, à laquelle on se réfère comme Dichroïsme Circulaire de PhotoÉlectrons induit par PhotoExcitation (PXECD).

Le groupe d’Olga Sminorva au MBI Berlin a alors réalisé des calculs analytiques (détaillés notamment dans la partie Méthodes de l’article [Beaulieu 18a]), montrant que lorsqu’une superposition cohérente de deux états est peuplée, le dipôle électrique peut acquérir une composante

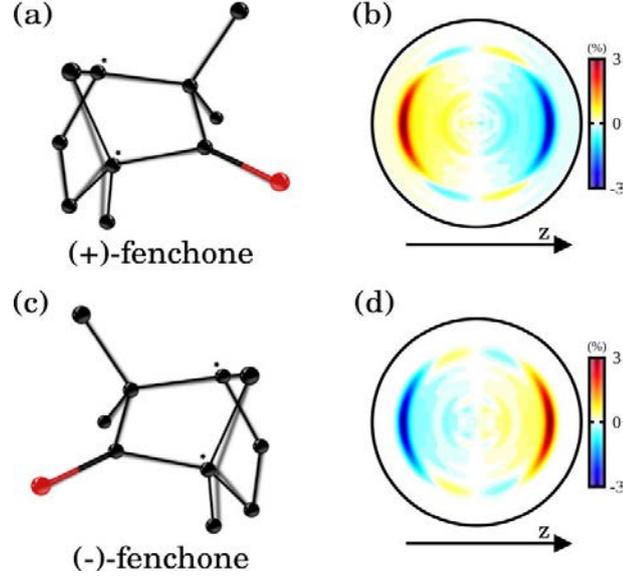


Figure 4.6 – Images de l'asymétrie avant/arrière dans la (+)- et (-)-fenchone à un délai pompe-sonde de 700 fs. La figure est adaptée de [Beaulieu 18a]

longitudinale d_z non nulle, le long de l'axe de propagation z de la lumière, de la forme :

$$d_z^{\text{PXCD}} \propto \sigma [\mathbf{d}_{01} \times \mathbf{d}_{02}] \cdot \mathbf{d}_{12} \sin(\Delta E_{21}t) \quad (4.1)$$

où σ est l'hélicité de la lumière, \mathbf{d}_{01} , \mathbf{d}_{02} et \mathbf{d}_{12} sont les dipôles (vectoriels) de transition entre l'état fondamental $|0\rangle$ et les états excités $|1\rangle$ et $|2\rangle$, avec ΔE_{21} l'écart énergétique entre les deux niveaux excités. Le schéma d'interaction est présenté en figure 4.7 (a) et le dipôle d_z^{PXCD} est présenté en figure 4.7 (b). Le dipôle d_z^{PXCD} oscille en fonction de l'écart énergétique des états excités $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Si un plus grand nombre d'états entre en jeu, l'équation précédente sera une somme sur les paires de niveaux excités n et m , séparés de ΔE_{nm} . La forme compacte de l'équation 4.1 inclue les caractéristiques principales du processus physique de PXCD :

- cette forme en produit-mixte est fondamentalement chirale : le signe s'inverse par réflexion avant/arrière.
- il n'y a pas d'existence de ce dipôle si seul un état est peuplé ou si les dipôles menant vers les deux états excités sont colinéaires.
- la période d'oscillation de ce dipôle dépend de l'écart énergétique des deux états.

Il est aussi possible de comprendre de manière plus intuitive le PXCD. On considère simplement deux charges q et $-q$ (l'ion et l'électron) éloignées d'une distance r . Soumettant ce dipôle à une impulsion circulaire, somme de deux champs de même pulsation ω mais respectivement polarisés selon x et y déphasés de $\mp\pi/2$, l'évolution temporelle du dipôle devient :

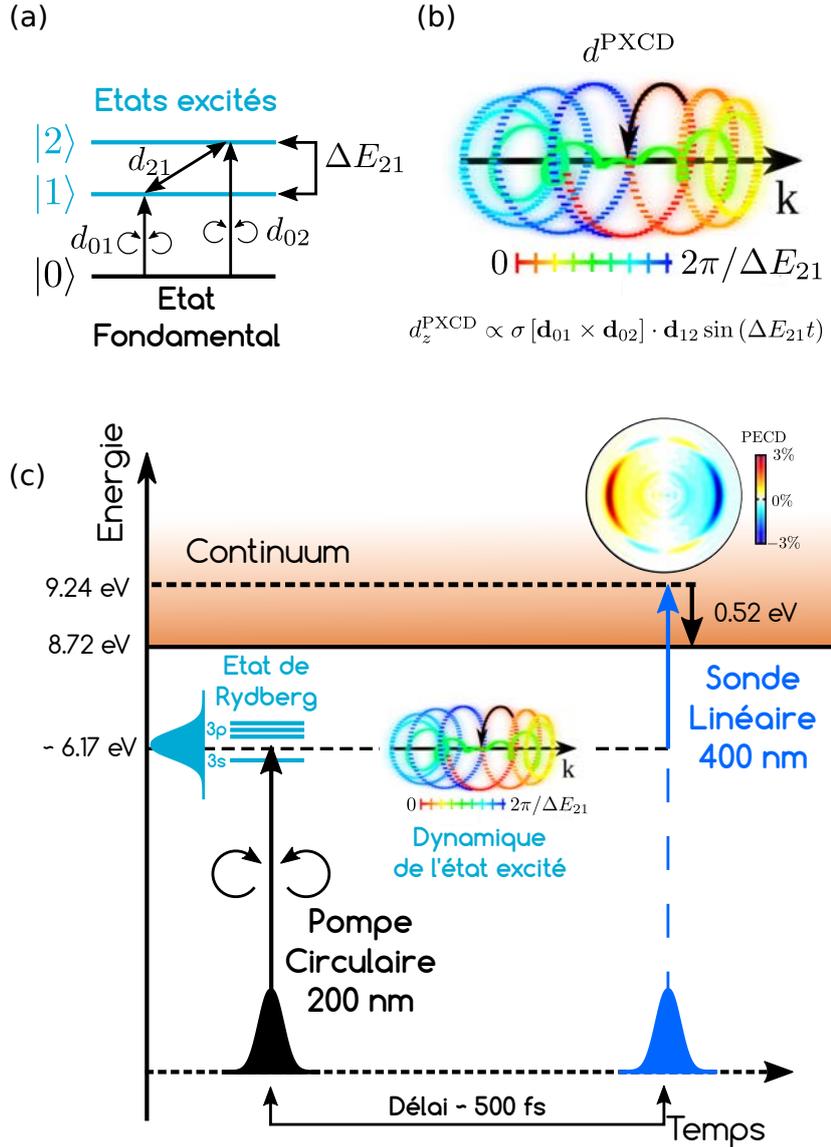


Figure 4.7 – (a) Schéma du PXCD avec le peuplement des deux états excités $|1\rangle$ et $|2\rangle$ à partir de l'état fondamental $|0\rangle$, et le dipôle résultant d^{PXCD} avec notamment sa composante selon z qui oscille avec une période dépendante de l'écart entre les niveaux excités ΔE_{nm} . (c) Schéma de la détection du PXCD par ionisation en un photon circulaire : le PEXCD. L'expérience du PEXCD résolue en temps. Le schéma est similaire au TR-PECD, mais la pompe est polarisé circulairement et la sonde linéairement. La figure est adaptée de [Beaulieu 18a]

$$d_{tot}(t) = d_x(t) + d_y(t) \quad (4.2)$$

$$= qr (\cos(\omega t)\mathbf{x} + \cos(\omega t \mp \pi/2)\mathbf{y}) \quad (4.3)$$

$$= qr (\cos(\omega t)\mathbf{x} \pm \sin(\omega t)\mathbf{y}) \quad (4.4)$$

Le dipôle dynamique créé par l'impulsion circulaire décrira donc un cercle de rayon qr au cours du temps. Or ce mouvement circulaire électronique interagit avec le potentiel chiral de la molécule. De manière similaire à la description classique du PECD où les électrons s'enroulent

autour du potentiel chiral (cf figure 1.3) qui les éjecte vers l'avant ou l'arrière, ici le mouvement circulaire des électrons interagissant avec les molécules va aussi acquérir une composante selon z . Tout comme le PECD, le signe dépendra de l'hélicité de la molécule et de la polarisation de l'impulsion laser.

Si le PXCD permet de créer une asymétrie avant/arrière de la distribution d'électrons du paquet d'ondes excité, cette distribution reste encore liée à la molécule et n'est pas encore observée. Il est donc nécessaire de sonder cette asymétrie par une étape d'ionisation en projetant le paquet d'ondes dans le continu. La distribution angulaire des photoélectrons conservera l'asymétrie de la fonction liée se traduisant par une asymétrie avant/arrière de la distribution, nommé PXECD et montré en figure 4.7 (c). Une première impulsion polarisée circulairement vient créer un paquet d'onde électronique oscillant avant/arrière (PXCD), et une seconde impulsion polarisée linéairement vient projeter cette distribution dans le continuum (PXECD). La distribution de photoélectrons ainsi émise garde une trace de l'asymétrie du paquet d'ondes excité initialement créé dans l'étape pompe. En variant le délai entre la pompe et la sonde, nous sommes de plus capables de reconstruire la dynamique du paquet d'onde électronique excité.

Extension du PXCD aux états vibrationnels

Jusqu'ici, les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ étaient décrits comme des états excités électroniques. Que se passe-t-il si l'excitation mène au peuplement d'un seul état électronique? Nous avons vu dans nos études de TR-PECD que l'excitation mène généralement dans ce cas à la superposition de modes vibrationnels. Mais un paquet d'onde vibrationnel peut-il induire un PXCD? Une théorie analytique du MBI a montré que les états vibrationnels d'un même état électronique peuvent aussi satisfaire la condition d'existence d'un PXCD si leurs dipôles ne sont pas colinéaires. Comme montré dans le SI de [Beaulieu 18a], cette non-colinéarité nécessite de se placer au-delà de l'approximation de Franck-Condon sachant qu'alors chaque transition vibrationnelle est associée à une géométrie différente. Comme dans le cas du VCD décrit dans la section I. 2 du chapitre 3, le mouvement des atomes peut induire un courant électronique [Nafie 97] équivalent à celui induit par la superposition d'états électroniques.

Le PXCD peut donc résulter soit d'une excitation électronique cohérente des états excités, soit d'une excitation vibrationnelle comportant un fort couplage avec la structure électronique. Ce fort couplage est exacerbé au voisinage d'intersections coniques entre surfaces d'énergie potentielle électronique.

II. 2 Présentation des simulations théoriques

Nous commençons par présenter les résultats issus de calculs quantiques menés par Bernard Pons et Baptiste Fabre. Ces calculs utilisent la théorie des perturbations. Le calcul est réalisé en plusieurs étapes : photoexcitation des états de Rydberg par l'impulsion pompe polarisée circulairement ; évolution libre du paquet d'ondes créé ; ionisation par l'impulsion sonde, qui projette le paquet d'onde excité dans le continuum. Le calcul est répété pour différentes orientations moléculaires, afin de simuler l'expérience dans laquelle les molécules sont orientées aléatoirement. Les détails du calcul peuvent être trouvés dans le SI de l'article [Beaulieu 18a].

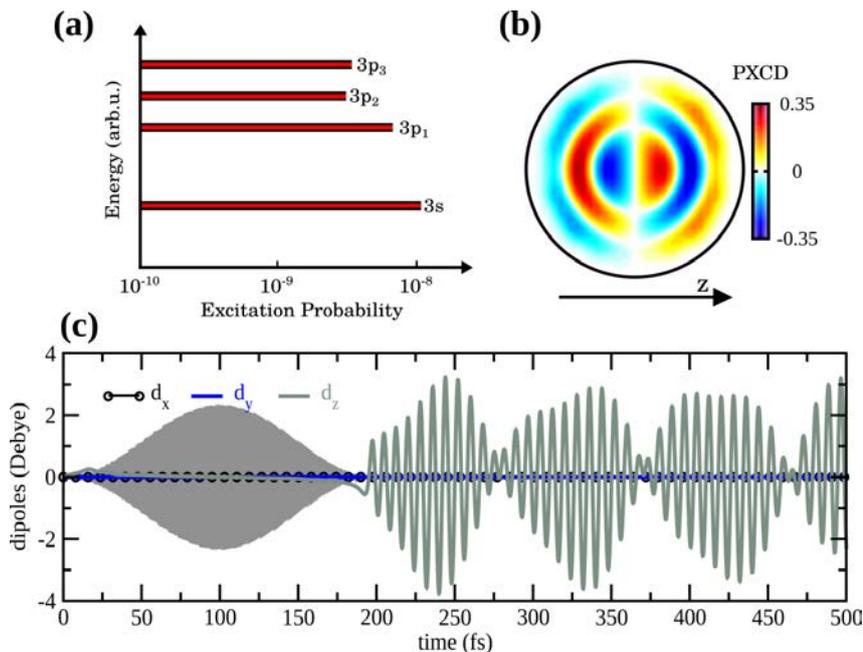


Figure 4.8 – (a) Populations des états liés moyennées sur l'ensemble des orientations possibles, à la fin de la pompe. La pompe est ici centrée à 200 nm, de durée 72 fs FWHM et d'intensité 10^{12} W/cm². (b) Densité spatiale des moments due au PXCD. L'asymétrie est selon l'axe de la propagation de la lumière z. (c) Évolution temporelle des composantes x, y et z du dipôle macroscopique associés aux états de Rydberg (3s,3p) créés lors de l'étape de pompe (surface grise). Seul la composante selon z survit à la moyenne sur les orientations. La figure est adaptée de [Beaulieu 18a]

On notera que la largeur spectrale de l'impulsion pompe utilisée dans les simulations est plus importante que celle de l'impulsion expérimentale. C'est pourquoi il est possible de former dans nos simulations un paquet d'onde électronique résultant de la superposition des états de Rydberg 3s et 3p de la fenchone lors de la photoexcitation. Le poids relatif des différents états de Rydberg peuplés est présenté sur le graphe de la figure 4.8 (a).

Le PXCD est quantifié par l'amplitude de la composante antisymétrique (selon l'axe de propagation de la lumière z) de la densité électronique. Cette composante est obtenue en soustrayant dans l'espace des moments les densités électroniques D obtenues en polarisation circulaire gauche (L) et droite (R) : $PXCD = 2(D(L) - D(R)) / ((D(L) + D(R)))$. En figure 4.8 (b), nous présentons le PXCD calculé qui atteint des valeurs extrêmement élevées de l'ordre de 35 %. Cette asymétrie avant/arrière, qui survit au moyennage sur les différentes orientations des molécules, est donc un effet macroscopique, produit un moment dipolaire important dans le jet de gaz, atteignant ± 3 Debye (figure 4.8 (c)), ce qui est énorme quand nous savons que l'amplitude du dipôle permanent de l'eau de 1.8 Debye est considérée comme un dipôle important.

Le dipôle créé résultant de la superposition de plusieurs états de Rydberg, il présente des oscillations aux fréquences f_{nm} déterminées par la différence d'énergie E_{nm} entre les états de Rydberg n et m : $f_{nm} = E_{nm}/h$, où h est la constante de Planck. L'évolution temporelle de ce dipôle est montrée en figure 4.8 (c). Durant les premières 200 fs, correspondant à la durée de l'impulsion pompe, les états excités sont peuplés à partir de l'état fondamental induisant une oscillation très rapide de la composante d_z du dipôle, seule survivante à la moyenne sur les orientations aléatoires moléculaire et signant ainsi la chiralité de la cible.

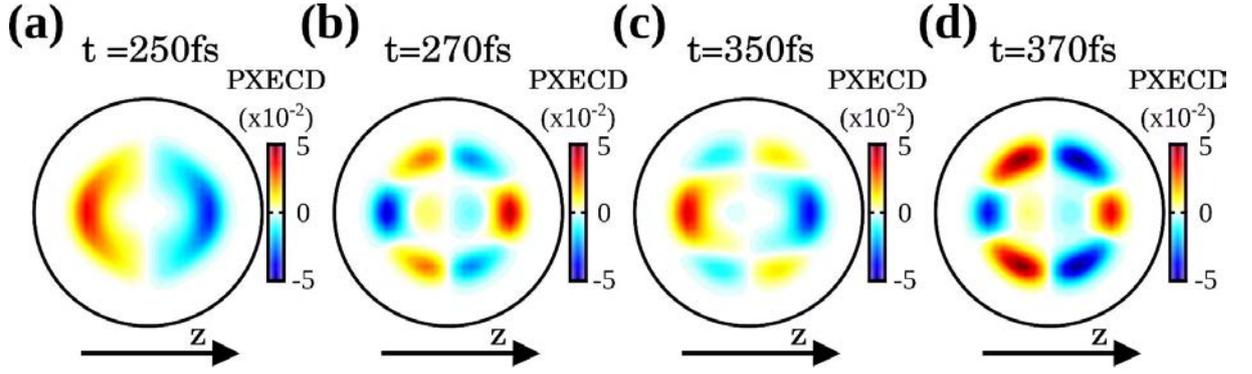


Figure 4.9 – PXCED dans l'espace des moments à différents délais pompe-sonde τ avec une impulsion pompe de 36 fs FWHM. La figure est adaptée de [Beaulieu 18a]

Lorsque l'impulsion pompe s'éteint, le dipôle continue à osciller le long de l'axe z , avec des fréquences de battements incluses dans l'équation (4.1). Ici, le dipôle oscille avec une amplitude de plus de 3 Debye avec deux fréquences principales : un battement lent de période ~ 100 fs et une oscillation rapide de période ~ 10 fs, caractéristiques de la plus petite et la plus grande différence d'énergie au sein du paquet excité $n = 3$, respectivement.

L'impulsion sonde devrait être à même de permettre l'observation des oscillations. Cependant, la durée des impulsions sondes utilisées dans l'expérience est supérieure à la période des oscillations rapides (~ 10 fs) du dipôle. Afin de déterminer si une asymétrie résiduelle peut exister dans la distribution des électrons ionisés, le PXECD est calculé en utilisant une impulsion sonde de 36 fs FWHM qui projette la distribution asymétrique d'électrons dans le continuum. Les résultats à différents délais pompe-sonde sont montrés en figure 4.9. Nous retrouvons bien dans ce PXECD la trace de la chiralité initiée dans l'étape de photoexcitation où l'asymétrie avant/arrière atteint les 6%, alors que nous avons ionisé avec une sonde de polarisation linéaire.

Dans cette même figure 4.9, nous observons d'ailleurs aussi une évolution de PXECD selon le délai pompe-sonde τ , avec des changements de signe à 20 fs d'écart ou à 100 fs selon la zone observée. Ces variations aux deux échelles de temps (rapides et lentes) étaient aussi présentes dans l'oscillation du dipôle d_z . Ceci montre bien que l'étape d'ionisation avec un photon polarisé linéairement, menant au PXECD, permet de suivre l'évolution temporelle du dipôle dans le PXCD.

II. 3 PXECD expérimental

Un exemple d'image de PXECD expérimental a été présenté en figure 4.6. Afin de quantifier l'évolution temporelle de cette distribution, nous décomposons les images de PXECD en polynômes de Legendre. Cependant, comme dans le cas du TR-PECD, les coefficients b_i mesuré par projection ne permettent pas de remonter exactement à la distribution 3D des photoélectrons. Comme précédemment, nous adapterons notre notation et nous passons des b_i aux \tilde{b}_i .

La figure 4.10 présente l'évolution du coefficient \tilde{b}_0 , qui correspond au spectre de photoélectrons. Il présente un pic centré à 0.52 eV, qui correspond à l'ionisation de l'orbitale la plus haute occupée de potentiel d'ionisation 8.72 eV par un photon à 6.17 eV et un à 3.07 eV ($8.72 - 6.17 - 3.07 = 0.52$ eV). Ce pic ne présente pas de décalage en fonction du délai pompe-

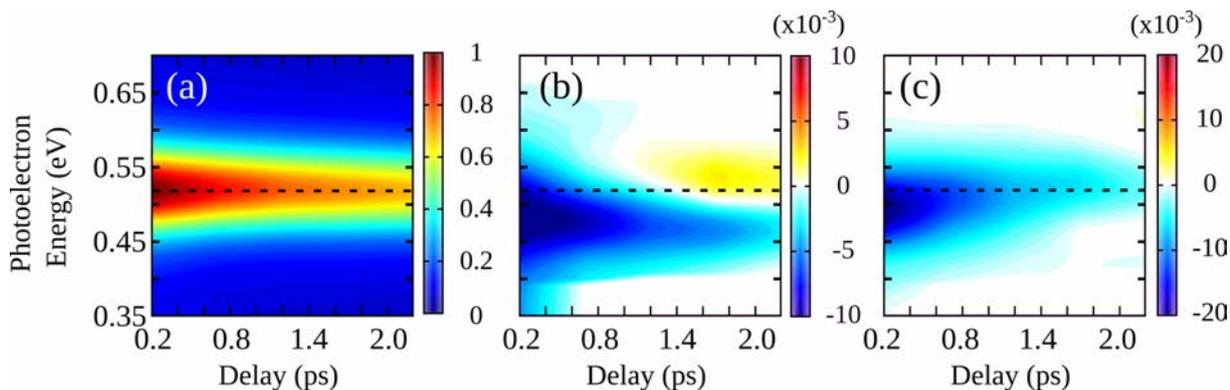


Figure 4.10 – *PXECD résolu en temps dans la fenchone. (a) Évolutions de la PES et du PXECD au travers de \tilde{b}_1 (b) et \tilde{b}_3 (c) en fonction du délai pompe-sonde et l'énergie cinétique de photoélectrons. Les traits pointillés noir représentent l'énergie cinétique du pic de la PES dont le temps de décroissance est de 3.3 ps. La figure est adaptée de [Beaulieu 18a]*

sonde, mais le signal décroît selon une évolution exponentielle avec une durée caractéristique de 3.3 ps.

De manière remarquable, les coefficients de Legendre décrivant le PXECD, montrés sur les figures 4.10 (b,c) présentent une évolution temporelle beaucoup plus riche que le spectre de photoélectrons. Ces coefficients maximisent une cinquantaine de meV plus bas que le pic de la PES. Par ailleurs, nous observons deux dynamiques différentes selon que nous soyons au-dessus ou en dessous de l'énergie centrale du spectre de photoélectrons (0.52 eV). La partie à basse énergie de \tilde{b}_1 décroît plutôt lentement comparativement à celle à plus haute énergie. Cette dernière change même de signe autour de 1 ps. Pour \tilde{b}_3 , il se passe plutôt l'effet inverse, *i.e.* la partie haute en énergie varie plus vite que la basse. Il est d'ailleurs important de souligner qu'ici, nous ne résolvons pas les oscillations rapides du PECD qui, selon notre modèle théorique, oscille avec une période de ~ 10 fs. Mais ceci n'est pas surprenant, étant donné que notre résolution temporelle est limitée à la corrélation croisée de la pompe et la sonde qui vaut environ 170 fs.

Cependant nous distinguons nettement une dynamique plus lente d'environ 1 ps de la partie basse/haute énergie de \tilde{b}_1 et de \tilde{b}_3 , respectivement. À quoi est due cette dynamique picoseconde? L'explication vient probablement d'un changement de géométrie de la molécule dans son état excité. Tout comme le PECD qui est fortement sensible à la géométrie du potentiel chiral, le PXECD en est lui aussi très dépendant. Pour le prouver, nous avons mené une simulation numérique pour deux géométries différentes lors de l'ionisation en figure 4.11. La première géométrie est celle de l'état fondamental, et la seconde est celle de l'état de Rydberg 3s déjà présenté dans le TR-PECD en figure 4.3 (c). Les PXECD obtenus dans ces deux géométries sont radicalement différents, tant en amplitude qu'en distribution angulaire. Ceci montre que de légères variations de longueurs de liaisons ($\leq 7\%$) mènent à une modification significative de signal de PXECD. Ainsi la dynamique de 1 ps de la partie basse énergie de \tilde{b}_1 et celle de haute énergie de \tilde{b}_3 , est attribuée aux dynamiques vibrationnelles provoquées par le changement de la géométrie d'équilibre de l'état fondamental à celle de l'état Rydberg.

Aux temps encore plus longs, après 4 ps, nous observons (mais ne présentons pas par souci de concision) que le PXECD disparaît alors qu'il reste de la population dans l'état excité. En effet,

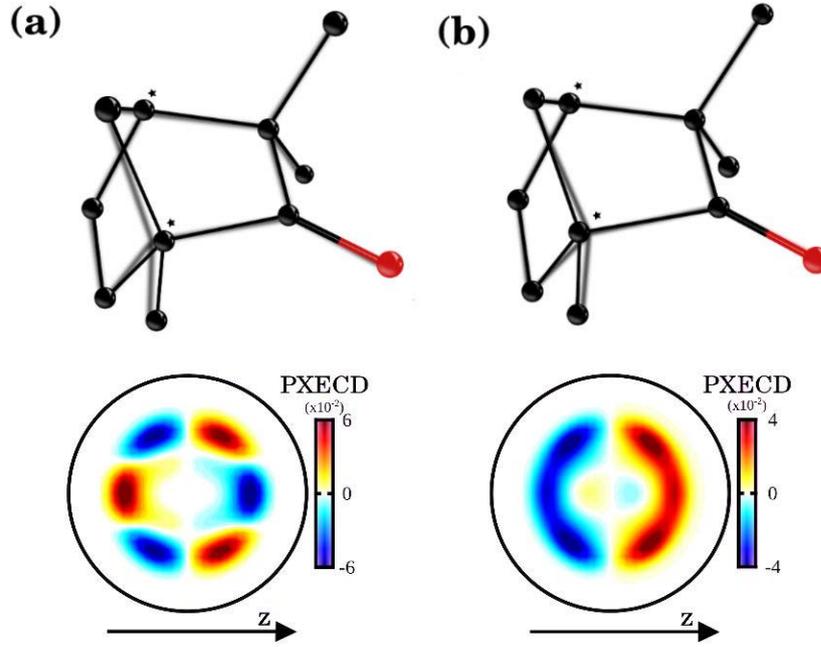


Figure 4.11 – Sensibilité du PXECD dans la (1S)-(+)-fenchone à la structure moléculaire. (a) Géométrie d'équilibre de l'état fondamental (en noir) et de l'état 3s (ombré), et le PXECD calculé à 370 fs de délai pompe-sonde à partir de l'état fondamental. (b) Les représentations géométriques sont échangées (fondamental ombré, 3s en noir) et PXECD est calculé à partir de la géométrie d'équilibre du 3s. Les images PXECD sont moyennées sur l'ensemble des orientations moléculaires et calculées avec une impulsion sonde de 36 fs. La figure est adaptée de [Beaulieu 18a]

à 4 ps, $\tilde{b}_0 \sim 0.3$ tandis que \tilde{b}_1 et \tilde{b}_3 sont nuls. Cette chute du PXECD peut être provoquée par une perte de cohérence. En effet, l'existence du PXCD, et donc du PXECD, est conditionnée par la cohérence des mécanismes de population formant le paquet d'onde électronique. La cohérence est assurée pendant l'excitation pompe de courte durée mais une décohérence peut apparaître aux temps longs, provoquée des chocs non-radiatifs dans le jet de gaz ou par couplages du paquet d'onde avec d'autres états excités.

II. 4 Conclusion du PXCD

Le PXECD, associé au PXCD, est une nouvelle observable expérimentale pour mesurer des dynamiques chirales à l'échelle femtoseconde. Il présente plusieurs avantages en comparaison du PECD. Tout d'abord, le PXECD peut sonder des dynamiques liées. La condition requise est la création d'un paquet d'ondes, dont les dipôles d'excitation menant aux différentes composantes ne sont pas colinéaires. Cette condition est facilement satisfaite pour des états électroniques différents, mais peut également se réaliser au sein d'un même état électronique, au-delà du cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous pouvons donc nous attendre à ce que le PXECD soit particulièrement fort au voisinage d'intersections coniques, où cette approximation s'effondre. Le second avantage du PXECD est qu'il ne requiert pas de photons circulaires pour l'étape d'ionisation. En fait, les calculs analytiques et numériques montrent que le PXECD persiste même si le continuum d'ionisation n'est pas chiral (on notera en ce sens que le continuum est décrit en termes d'ondes planes dans les simulations numériques). On peut donc s'attendre à

observer du PXECD en utilisant des photons ionisants XUV polarisés linéairement, qui sont bien plus aisés à produire. Notons qu'en comparaison, le PECD s'atténue fortement lorsque l'énergie cinétique des électrons détectés augmente, s'annulant généralement au-delà de quelques dizaines d'eV. Enfin, notons que le PXECD n'est qu'une manière de sonder le PXCD. L'existence d'un dipôle macroscopique important est la signature d'une densité électronique asymétrique le long de l'axe de propagation de la lumière, qui pourrait être sondée par diffraction X.

III Conclusion du chapitre

Les travaux que nous avons présentés dans ce chapitre ont montré que le dichroïsme circulaire de photoélectrons pouvait être utilisé pour sonder les dynamiques ultrarapides de molécules chirales en phase gazeuse. La comparaison des signaux de PES et PECD résolus en temps a révélé une forte sensibilité du PECD à des évolutions subtiles de la géométrie moléculaire, invisibles dans la PES. Cela laisse présager de nombreuses applications du TR-PECD pour l'étude de différentes dynamiques de molécules chirales. Il sera ainsi possible de suivre la mort de la chiralité en mesurant la dissociation d'une liaison chirale, ou encore d'étudier le processus de reconnaissance chirale en suivant la dissociation de dimères homochiraux ou hétérochiraux. Il faut néanmoins garder à l'esprit que la très grande sensibilité du PECD pourrait devenir un obstacle à l'interprétation des résultats : si le PECD varie fortement à la moindre modification de la structure moléculaire, cela signifie que le niveau de précision des modélisations nécessaires doit être très grand. Les interprétations expérimentales pourraient être simplifiées par des mesures en coïncidence du PECD et du spectre de masse des ions associés. Cela permettrait de distinguer des canaux d'ionisation, qui peuvent produire des voies de fragmentation ionique différentes, ou encore de séparer les contributions de différentes orientations moléculaires, comme très récemment suggéré par Fehre *et al.* [Fehre 19]. Le dichroïsme circulaire de photoexcitation, et le PXECD associé, sont également des outils très intéressants pour l'étude de dynamiques chirales ultrarapides en phase gazeuse. L'extension de mesures PXECD au cas de photons de grande énergie, qui est prédite par la théorie, reste à confirmer expérimentalement. L'ensemble de ces études bénéficiera grandement d'une augmentation de la cadence des sources laser et XUV, qui rend la détection en coïncidence bien plus rapide. Ces développements seront décrits dans la seconde partie du manuscrit. Pour l'instant, nous allons augmenter la résolution temporelle de l'expérience de plusieurs ordres de grandeur, afin de résoudre la diffusion des électrons dans le potentiel chiral et la naissance du PECD à l'échelle attoseconde.

Chapitre 5

Dichroïsme circulaire de photoélectrons résolu à l'échelle attoseconde

Le dichroïsme circulaire de photoélectrons est intrinsèquement un processus dynamique. Du point de vue classique, le PECD est déterminé par le mouvement des électrons lorsqu'ils s'échappent du potentiel chiral de la molécule, sous l'influence du champ ionisant polarisé circulairement ou elliptiquement (figure 5.1). Du point de vue quantique, le PECD provient de la diffusion du paquet d'onde électronique dans le potentiel. Dans les deux cas, on peut s'attendre à ce que les électrons éjectés vers l'avant et l'arrière ne soient pas émis de manière synchronisée : l'asymétrie de leur dynamique de diffusion doit produire un décalage temporel. La photoionisation se déroule sur des échelles de temps de quelques centaines d'attosecondes, qui sont longtemps restées inaccessibles expérimentalement.

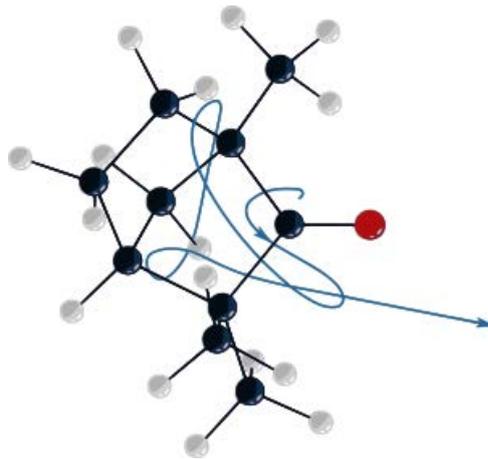


Figure 5.1 – *Dynamique de l'électron s'échappant du potentiel chiral*

Les récents développements de la science attoseconde ont modifié notre perception de la photoionisation, en permettant la mesure et le contrôle de la dynamique d'éjection des électrons. Ici, nous montrerons que nous sommes capables de mesurer une asymétrie temporelle entre les

électrons éjectés vers l'avant et l'arrière d'une molécule chirale par un champ laser polarisé circulairement. Nous verrons dans un second temps qu'il est possible de structurer temporellement un champ électrique pour qu'il possède une chiralité instantanée variant plus rapidement que le cycle optique, et permettant ainsi de contrôler la chiralité que ressentent les électrons lorsqu'ils s'échappent de la molécule. Nous serons donc en mesure de répondre à la question suivante : un champ électrique changeant de sens de rotation à l'échelle sub-femtoseconde et ne présentant pas de chiralité moyenne peut-il produire une asymétrie avant/arrière significative dans la distribution de photoélectrons ?

I Mesure de délais attosecondes chiraux résolus spectralement et angulairement

I. 1 Introduction aux mesures de délais attosecondes

La science attoseconde est née d'un phénomène découvert à la fin des années 80 : la génération d'harmoniques d'ordre élevée (HHG) [McPherson 87, Ferray 88]. Ce phénomène se produit lorsqu'un laser intense ($\sim 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$) interagit avec un gaz, créant un spectre de lumière XUV composé des harmoniques impaires du champ générateur. Temporellement, cette lumière XUV est un train d'impulsions attosecondes [Paul 01] où chaque impulsion du train est créée lors d'un demi-cycle optique du laser générateur.

Un engouement très important s'est établi autour de ce phénomène, capable de générer et de contrôler les impulsions optiques les plus courtes jamais créées. Leurs potentiels sont énormes car ces impulsions permettent d'observer des dynamiques électroniques au sein d'atomes et de molécules, qui sont les mécanismes élémentaires de la réactivité chimique.

Cependant, ces impulsions ultrabrèves sont difficiles à caractériser et plusieurs techniques ont été inventées pour caractériser leur durée. Ces techniques ont notamment employé la photoionisation dans des atomes, phénomène considéré comme quasi-instantané permettant de résoudre ces durées d'impulsions attosecondes.

La première technique fut le "streaking" : une impulsion attoseconde crée un paquet d'onde électronique dont l'énergie cinétique varie avec la valeur instantanée d'un second champ électrique d'un laser intense. Initialement montré par Hentschel [Hentschel 01], le contraste des oscillations de l'énergie cinétique des photoélectrons permet de déterminer la durée de l'impulsion attoseconde.

Si la technique de streaking utilise la production d'une impulsion attoseconde unique, la deuxième technique employée en science attoseconde utilise la structure temporelle en train d'impulsions attosecondes. Ce train se retranscrit en un peigne de fréquence XUV dans le domaine spectral. Or, les peignes de fréquences sont largement utilisés en métrologie ultraprécise. En observant des interférences entre les harmoniques impaires provoqués par le champ laser initial, Paul *et al.* [Paul 01] ont accès à la relation de la phase entre les harmoniques. En mesurant alors la phase et l'amplitude du peigne de fréquence, ils prouvent que les harmoniques sont synchronisées entre elles, et démontrent la structure en trains d'impulsions attosecondes.

Cependant, après ces expériences de photoionisation initialement faites pour mesurer des

impulsions attosecondes, il s'est rapidement posé la question de l'instantanéité du processus d'ionisation. Les électrons émis lors de la photoionisation, partagent-ils tous vraiment la même vitesse ?

Les premières expériences de délais d'émission ont été menées par Cavalieri *et al.* en 2007 [Cavalieri 07], établissant un délai d'environ 100 as entre les électrons émis des états 4f et ceux de la bande de conduction du tungstène. Cependant, l'interprétation fut complexe et des dizaines de papiers théoriques furent publiés suite à ces travaux, sans qu'aucun n'arrive à reproduire ces mesures. En effet, la technique employant le streaking utilisait une impulsion attoseconde unique, ayant intrinsèquement un spectre très large : ainsi de multiples résonances peuvent alors perturber la mesure.

Le groupe de Lund a simplifié l'étude au cas monoatomique de l'argon [Klünder 11] en observant les délais d'émission entre les électrons ionisés depuis les sous-couches 3s et 3p. Cette étude se base sur la structure de peigne de fréquences de l'XUV produit. L'avantage de cette technique est d'alors avoir une résolution spectrale bien plus importante, permettant une assignation spectroscopique plus précise. Cette étude a permis d'établir un cadre général de la détermination de délais de photoionisation par Dahlström en 2012 [Dahlström 12].

Si la technique de streaking permet d'observer un délai avec une valeur absolue (retard d'une impulsion), les retards mesurés par la technique du peigne de fréquence sont plus précis spectralement et plus simples à modéliser théoriquement. Nous résumons ainsi dans les prochains paragraphes la description mathématique des délais de photoionisation, et décrivons plus en détail la technique interférométrique.

I. 2 Description rapide des délais de photoionisation

Le cadre général de la détermination de délai de photoionisation est présentée par Dahlström *et al.* en 2012 [Dahlström 12]. L'image intuitive de ces délais d'ionisation est montrée en figure 5.2. Ces délais sont dus à la différence de propagation des paquets d'onde électroniques dans le potentiel coulombien de l'atome. En fonction de son énergie cinétique E , l'électron ressentira différemment l'effet du potentiel coulombien qui modifiera la phase instantanée $\eta(E)$. Le paquet d'onde électronique subira donc une dispersion $\frac{\partial \eta}{\partial E}$, qui peut être reliée à un temps, appelé temps de Wigner $\tau_W = \hbar \frac{\partial \eta}{\partial E}$ ¹.

Utilisant le développement en ondes partielles (voir (1.4)) de l'état stationnaire de diffusion décrivant l'électron ionisé, on introduit généralement le délai de chaque onde partielle, dépendant de l'énergie et de la direction d'éjection de l'électron (voir (1.4) et (1.5)) :

$$d_{l,m}(k, \mathbf{k}) = \langle \Psi_{\mathbf{k}}^- | \mathbb{D} | \varphi_0 \rangle \quad (5.1)$$

et :

$$\tau_{W,lm} = \hbar \frac{\partial}{\partial E} \arg [d_{lm}(k, \theta, \phi)] = \hbar \frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{-l\pi}{2} + \eta_{lm} \right] \quad (5.2)$$

1. Cette dispersion s'écrit mathématiquement de façon similaire à la dispersion des ondes optiques traversant des matériaux.

où $\eta_{lm} = \sigma_l + \delta_{lm}$ est la phase totale de diffusion, qui se décompose en un terme Coulombien d'interaction lointaine (σ_l) et un terme non-Coulombien d'interaction à courte portée (δ_{lm}).

Ces délais de Wigner ne peuvent pas être mesurés directement par la distribution angulaire des photoélectrons. En effet, mesurant seulement les distributions angulaires, il n'est pas possible d'extraire la variation de la phase en fonction de l'énergie, *i.e.* nous pouvons pas déterminer le temps de Wigner. Dans ces mesures, il nous manque en fait une référence permettant d'observer cette variation en fonction de l'énergie. Un dispositif interférométrique utilisant une référence connue offre une solution pour remonter à ces éléments de phase en fonction de l'énergie.

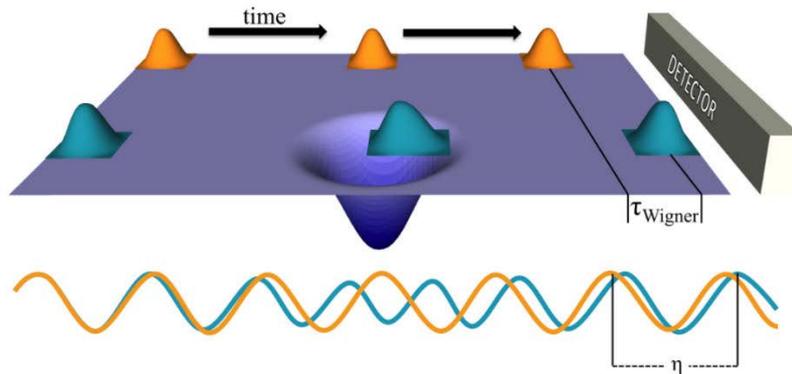


Figure 5.2 – Schéma montrant le délai d'ionisation, due à la propagation d'un électron dans un potentiel coulombien. L'électron passant dans le potentiel coulombien sera accéléré par rapport à un électron libre. Ceci résultera en un déphase η , qui peut être retranscrit en délai τ .

I. 3 Mesure interférométrique du délai : RABBIT

La mesure interférométrique, bien connue de la communauté de l'attoscience, est celle connue sous le nom de RABBIT (Reconstruction of Attosecond Beating by Interference of Two-photon Transitions) [Paul 01]. Au départ, ces expériences avaient pour but de remonter à la phase entre deux harmoniques consécutives, donnant la structure temporelle d'un train d'impulsions attosecondes créé lors de la génération d'harmoniques d'ordre élevé. Ce processus crée initialement des harmoniques impairs $(2n + 1)\omega$ à partir de la fréquence fondamentale ω d'un laser. Pour mesurer la structure temporelle de l'impulsion, il est nécessaire de déterminer la phase entre ces harmoniques, et un schéma d'interférométrie de photoélectrons a été employé.

Dans une expérience RABBIT dont le principe est expliqué en figure 5.3, nous faisons interférer deux canaux d'ionisation. Ces canaux sont associés aux harmoniques impairs d'ordre élevé du laser dans la gamme XUV. L'interférence entre deux canaux d'ionisation issus de deux harmoniques consécutives $(2n - 1)\omega$ et $(2n + 1)\omega$ est créée en les couplant par un autre photon du laser fondamental ω . L'interférence entre le chemin $[(2n - 1) + 1]$ et le chemin $[(2n + 1) - 1]$ donne lieu à un photoélectron créé d'énergie $2n\omega$ (appelée pic satellite en français dit SideBand (SB) en anglais). Les deux chemins $[(2n - 1) - 1]$ et $[(2n + 1) + 1]$ donnant lieu au SB interfèrent car ils partent du même état initial pour aboutir au même état final. L'amplitude du SB oscille

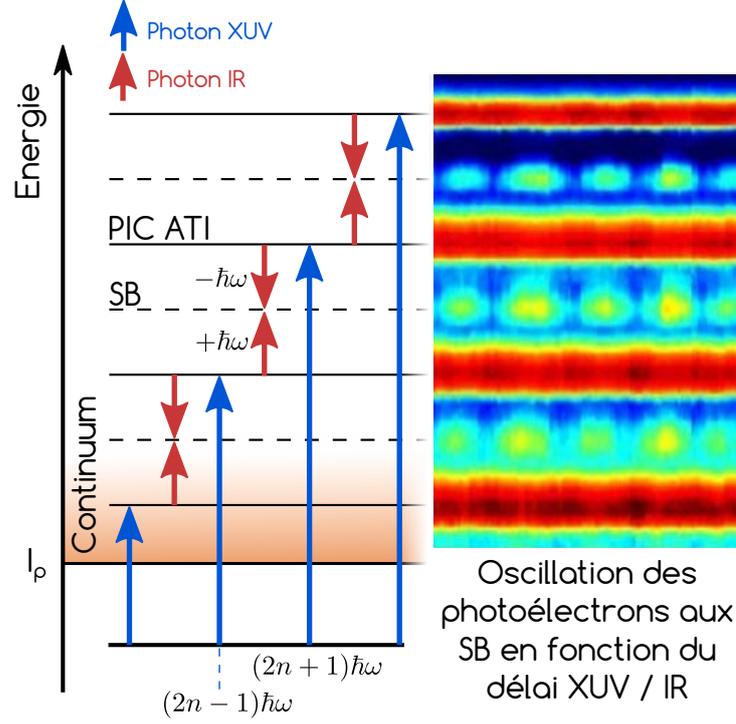


Figure 5.3 – Schéma d'une mesure RABBIT. Un atome ou une molécule est photoionisé par la superposition d'un laser et de ses harmoniques impaires d'ordre élevé dans la gamme XUV. Cette superposition donne lieu à l'apparition de pics satellites dit sidebands (SB). Lorsque le délai entre le laser et l'XUV est scanné, les sidebands oscillent à la pulsation 2ω . La phase à l'origine de cette oscillation encode la dynamique de photoionisation dont le délai de Wigner peut être extrait. La figure est adaptée de la thèse de S. Beaulieu.

en fonction du délai τ entre l'XUV et l'infrarouge selon l'équation suivante :

$$S_{2n} = A + B \cos(2\omega\tau + \underbrace{\phi_{XUV,2n+1} - \phi_{XUV,2n-1}}_{\text{Délai XUV}} + \underbrace{\phi_{at,2n+1} - \phi_{at,2n-1}}_{\text{Délai atomique}}) \quad (5.3)$$

où $\phi_{XUV,2n+1}$ et $\phi_{XUV,2n-1}$ sont les phases différentes entre les harmoniques d'ordres $2n+1$ et $2n-1$. $\phi_{at,2n+1}$ et $\phi_{at,2n-1}$ sont les phases liées au processus d'ionisation de l'atome à deux énergies différentes.

Les premières expériences RABBIT cherchaient à caractériser le peigne XUV et plus spécifiquement à mesurer les phases liées aux harmoniques consécutives. Il a notamment été montré que le processus de génération d'harmoniques conduit à une dérive de fréquence continue dans le spectre XUV, dit attochirp [Mairesse 03].

Dans notre cas, nous souhaitons déterminer les délais τ liés au processus d'ionisation utilisant simplement à partir de (5.3) :

$$\tau = \frac{\phi_{at,2n+1} - \phi_{at,2n-1}}{2\omega} \quad (5.4)$$

Cependant après être ionisé par l'XUV, l'électron diffuse dans le potentiel tout en interagissant avec le laser infrarouge. La dynamique de diffusion dans le potentiel - celle que nous essayons d'extraire - inclut donc non seulement le délai de Wigner τ_W associé à l'ionisation XUV

mais aussi un délai supplémentaire τ_{cc} associé à l'action du laser infrarouge couplant les états du continu. En général τ_W et τ_{cc} sont couplés entre eux. Cependant, loin du seuil d'ionisation et de toute résonance, il a été montré que les deux contributions τ_W et τ_{cc} pouvaient être séparées pour donner $\tau = \tau_W + \tau_{cc}$ [Dahlström 12].

I. 4 État de l'art des mesures de délai de photoionisation

L'étude menée par Schultze *et al.* [Schultze 10] est un bon point de départ pour montrer l'engouement récent des mesures de délais de photoionisation. Schultze *et al.* [Schultze 10] mesurèrent un délai de (21 ± 5) as entre les électrons éjectés depuis les sous-couches 2s et 2p du néon. Ils ont utilisé dans ce cas une impulsion attoseconde isolée pour mettre en avant ce retard, et non pas la technique RABBIT que nous avons illustrée précédemment. Malheureusement, aucune étude théorique ne fut capable de retrouver ce délai. Une étude menée par le groupe de Lund en 2017 basée sur la technique RABBIT [Isinger 17], a permis de comprendre que la mesure était en fait perturbée par une interférence entre deux ionisations possibles : un chemin direct et un chemin impliquant un processus de "shake-up". Ce dernier est un processus de second ordre dans lequel l'ionisation simple est accompagnée de l'excitation d'un autre électron. La dynamique est alors significativement modifiée par l'excitation simultanée. Isinger *et al.* ont été capables d'observer et de séparer spectralement ces contributions car le RABBIT se base sur un peigne fin de fréquences, tandis que la technique avec une impulsion attoseconde unique possède intrinsèquement une grande largeur spectrale, ne permettant pas de distinguer les différentes contributions.

Il est intéressant de souligner que les équipes de Bordeaux et de Saclay avaient auparavant caractérisé la photoionisation des molécules d'azote, révélant que les électrons associés aux différents états électroniques ou vibrationnels de l'ion étaient retardés, en particulier près d'une résonance [Haessler 09] ; ils n'avaient cependant pas converti ces mesures de phases en mesure de délais, plus parlants dans une thématique de délais de photoionisation.

Lors de l'ionisation, le paquet d'onde électronique possède généralement une distribution spatiale non-isotrope. Cette anisotropie se retranscrit aussi dans le domaine temporel. Ainsi, des délais de photoionisation anisotropes (dépendant de l'angle d'éjection), ont été reportés par différentes équipes et différents systèmes : l'hélium [Heuser 16], N_2 et CO [Hockett 16], N_2O^+ et H_2O [Baykusheva 17]. Des molécules dissymétriques ont aussi été étudiées [Chacon 14].

Il a notamment été montré que la dynamique de photoionisation est très perturbée près de résonances. Comme dans le cas résolu par Isinger *et al.*, les résonances peuvent piéger le paquet d'onde et ralentir l'émission du paquet d'onde. Cirelli *et al.* [Cirelli 18] ont montré que ces résonances perturbaient fortement la dépendance angulaire des photoélectrons. Gruson *et al.* [Gruson 16] ont montré que les sidebands adjacents à une harmonique ciblant un état autoionisant se retrouvaient spectralement et temporellement fortement perturbés. Cette étude résolue en énergie a même réussi le tour de force de reconstruire la dynamique temporelle exacte du paquet d'onde électronique émis.²

Finalement, la technique RABBIT est donc très efficace pour mesurer des délais de photo-

2. Nous discuterons de ce résultat plus en détail dans une section ultérieure.

ionisation. Elle permet de caractériser temporellement le paquet d'onde électronique émis avec une grande précision. Nous allons en ce sens montrer que nous pouvons résoudre la dynamique d'un paquet d'onde électronique issu de la photoionisation d'une molécule chirale par une lumière polarisée circulairement. Grâce à la résolution angulaire de notre détecteur, nous pourrions mettre en évidence une différence de délai en fonction de l'angle d'éjection, et plus précisément en fonction de la direction avant/arrière.

I. 5 Une mesure de photoémission par un schéma ATI-RABBIT

La configuration la plus intuitive pour effectuer une mesure RABBIT chirale serait d'utiliser des harmoniques d'ordre élevé polarisées circulairement. Cependant, produire de telles harmoniques n'est pas facile. De plus, le spectre de photoélectrons de molécules chirales produit par l'absorption d'un peigne de fréquences XUV, crée un spectre congestionné, où des photoélectrons issus de différentes orbitales moléculaires peuvent se recouvrir.

Pour éviter la superposition des signaux issus des différentes orbitales moléculaires, nous avons choisi d'effectuer une ionisation multiphotonique à partir de la seconde harmonique de notre laser. En choisissant une faible intensité, nous nous assurons que le signal par ionisation multiphotonique ne provient que de l'orbitale la plus haute occupée. Cette ionisation crée des pics de photoélectrons situés aux énergies $2n\omega - I_p$ (pics ATI d'ordre n), où I_p est l'énergie de ionisation de la molécule. En ajoutant le champ fondamental de pulsation ω , des sidebands (SB) vont apparaître. Ces sidebands proviennent, exactement comme dans le cas des mesures RABBIT dans l'XUV, de l'interférence entre le chemin ATI d'ordre $n - 1$ ayant absorbé un photon à ω et le chemin ATI d'ordre n ayant émis un photon à ω .

La première démonstration expérimentale de ce schéma a été réalisée dans un cas atomique par Zipp *et al.* [Zipp 14] qui utilisent un champ bichromatique de la forme :

$$E = E_{0,\omega} \sin(\omega t) + E_{0,2\omega} \sin(2\omega t + \varphi) \quad (5.5)$$

Nous montrons en figure 5.4 (a) et (b) la distribution de photoélectrons obtenue par photoionisation de l'argon. Nous observons les pics ATI et les pics SB. Pour $\varphi = 0$, la distribution de photoélectrons des SB est essentiellement vers le haut du détecteur, tandis que pour $\varphi = \pi$, la majorité des photoélectrons des SB vont vers le bas du détecteur. En variant de manière continue φ , les parties hautes et basses des SB vont alors osciller en opposition de phase. En isolant la partie supérieure, Zipp *et al.* observent que les pics ATI n'oscillent presque pas, tandis que les SB oscillent avec des phases à l'origine différentes. Ces phases à l'origine permettent ainsi de remonter à des délais de -400 fs et $+50$ fs pour les deux premiers SB, respectivement.

Les résultats prouvent qu'il est possible de mesurer des délais de photoionisation dans un cadre ATI-RABBIT, avec l'avantage de manipuler les faisceaux beaucoup plus simplement que dans un schéma XUV-IR. De plus, nous pouvons facilement jouer sur l'état de polarisation des deux premières harmoniques du laser.

$$E = E_{0,\omega} \sin(\omega t) + E_{0,2\omega} \sin(2\omega t + \varphi)$$

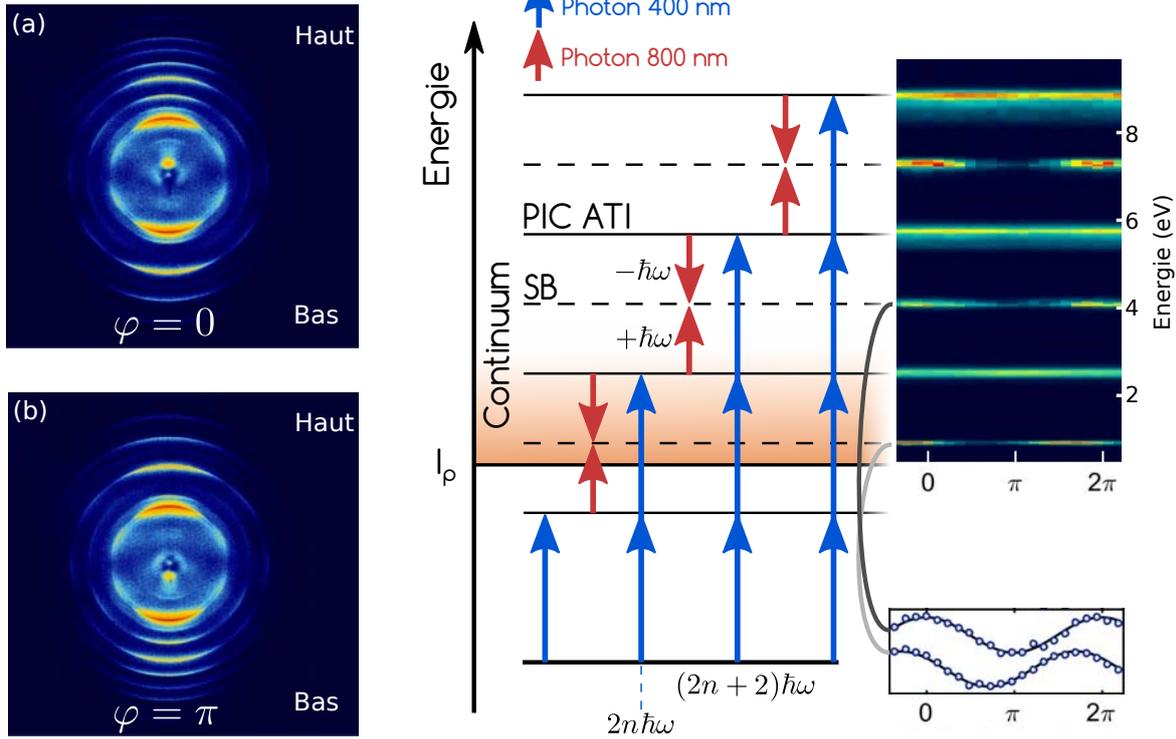


Figure 5.4 – Distribution des photoélectrons résolue en angle, issue de l'ionisation de l'argon par le champ bicolore pour une phase de 0 (a) et π (b). (c) Schéma d'une mesure RABBIT par un champ bichromatique. Un atome ou une molécule, photoionisé par le champ laser bichromatique, donne lieu à l'apparition de sidebands. Lorsque le délai entre les deux composantes du champ est scanné, les sidebands oscillent à la pulsation 2ω . La phase à l'origine de cette oscillation encode la dynamique de photoionisation dont le délai de Wigner peut être extrait. La figure est adaptée de [Zipp 14].

I. 6 Dispositif expérimental

Les expériences que nous présentons ici ont été réalisées en collaboration avec Romain Généaux et Thierry Ruchon du LIDYL, Gil Porat et Nirit Dudovich du Weizman Institute of Science et avec le support théorique de Richard Taïeb et de Jérémie Caillat du LCPMR.

Nous avons donc mené notre expérience de photoionisation dans le campfre dont le potentiel de première ionisation est de 8.76 eV, en utilisant le VMI décrit précédemment. Nous avons utilisé le laser Aurore avec le même interféromètre à deux couleurs (800 nm / 400 nm) que celui employé pour étudier le PECD résolu à l'échelle femtoseconde. Nous avons pris garde à la stabilité de l'ensemble du dispositif afin d'obtenir une résolution interférométrique avec un montage compact que nous présentons en figure 5.5 (a). Après une lame séparatrice 80/20, une partie du 800 nm est doublée dans un cristal BBO. Les bras du 800 nm et du 400 nm sont indépendants et leurs états de polarisation peuvent être contrôlés séparément. De plus, pour scanner très finement le délai, nous avons mis en place une paire de lames en coin (wedges) de faible angle au sommet ($\sim 5^\circ$ degrés). Cela nous permet de convertir un déplacement mécanique plutôt large en petit délai. En effet 1 μm de déplacement donne 67 attosecondes avec les lames en coin, tandis qu'un déplacement de 1 μm pour des miroirs induit un délai de 6.7 femtosecondes.

En scannant ainsi finement le délai entre le 800 nm et le 400 nm avec 50 pas de 133 as,

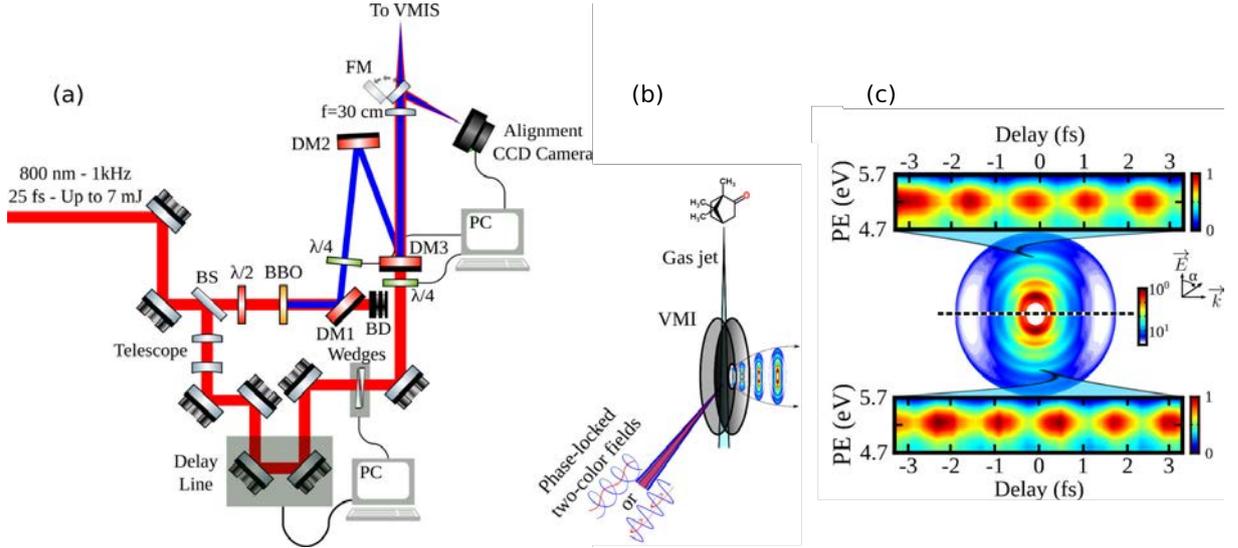


Figure 5.5 – (a) Schéma de l'interféromètre utilisé dans l'expérience de ATI-RABBIT. BS est une lame séparatrice 80/20. FM est un miroir sur bascule utilisé pour observer le recouvrement spatial des faisceaux. (b) Le champ bichromatique, contrôlé en polarisation, vient ioniser des molécules de camphre. La distribution de photoélectrons est ensuite projetée sur un détecteur 2D. (c) Distribution angulaire typique de photoélectron, et nous montrons les oscillations dans les hémisphères supérieur et inférieur, sont déphasés de π . La figure est adaptée de la thèse de S. Beaulieu.

nous observons la distribution de photoélectrons grâce au VMI. La résolution spatiale du VMI nous permet de séparer les composantes des hémisphères supérieur et inférieur qui oscillent en opposition de phase comme nous le montrons en figure 5.5 (c).

Ces oscillations sont ensuite analysées pour chaque énergie de photoélectrons par transformée de Fourier. On a alors un interférogramme (amplitude et phase des oscillations) résolu énergétiquement que nous présentons en figure 5.6 (b). Nous distinguons aisément les pics ATI des SB sur l'échelle des énergies. De plus, si les SB2 et SB3 présentent une phase relativement plate sur leur largeur spectrale, le SB1 montre une très forte variation avec un saut de π , caractéristique de la présence d'une résonance dans le processus de photoionisation. SB1 sera donc étudiée séparément de SB2 et SB3.

I. 7 Cas non-résonant : SB2 et SB3

Découplage du délai de Wigner et du délai continu-continu

Nous avons vu dans la présentation générale de la technique RABBIT que les délais de photoionisation τ sont liés à deux types de délais : les délais de Wigner τ_W , liés à la diffusion dans le potentiel induite par l'ionisation primaire, et les délais continu-continu τ_{cc} , liés à la transition entre deux états du continu par le 800 nm perturbatif. Klünder *et al.* [Klünder 11] ont montré qu'il est possible de découpler ces deux contributions si l'énergie de photoélectron est plus grande que $0.5 I_p$. Dans notre cas, I_p vaut 8.78 eV, si bien que les SB2 et SB3, d'énergies de photoélectron supérieure à 4.4 eV satisfont cette condition. Nous pouvons donc séparer le délai de Wigner et le délai continu-continu dans le cas non-résonant de SB2 et SB3, dont la superposition donne le délai total $\tau_\theta = \tau_W + \tau_{cc}$.

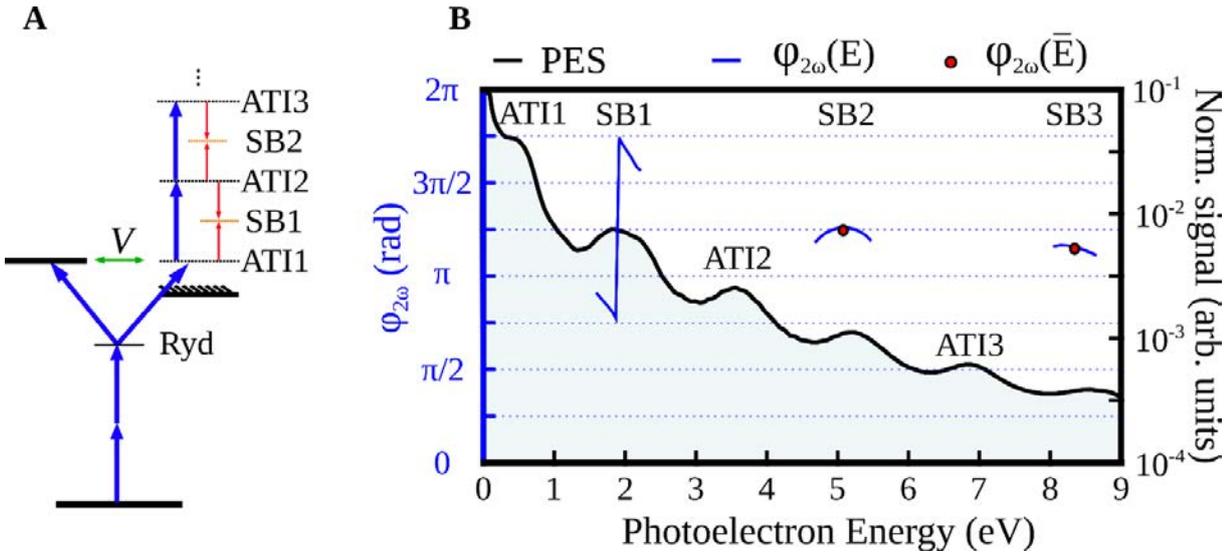


Figure 5.6 – (a) Schéma d'ionisation. L'impulsion à 400 nm (durée de 40 fs, intensité de $\sim 5 \times 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$) induit une ionisation multiphotonique au dessus du seuil (ATI) des molécules. Le premier pic ATI se situe proche d'une résonance d'autoionisation. L'impulsion à 800 nm (30 fs, intensité de $5 \times 10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$) produit des transitions supplémentaires, créant des sidebands (SB) entre les pics ATI. (b) Spectre de photoélectrons intégré angulairement, constitué des pics ATI d'ordre i et des sidebands d'ordre n . La ligne bleue est la phase intégrée angulairement et résolue spectralement de l'oscillation à 2ω pour chaque sideband. Les points rouges sont les phases moyennes sur la largeur de bande des oscillations pour le cas non-résonnant de SB2 et SB3. La figure est adaptée de [Beaulieu 17b].

Délais chiraux et séparation des contributions

Si nous avons présenté le principe général de la mesure de délais de photoionisation, nous n'avons pas encore explicité comment nous pouvons mesurer la composante sensible à la chiralité de ces délais. La chiralité du potentiel moléculaire induit une asymétrie avant/arrière de la distribution des photoélectrons produite par ionisation par un champ polarisé circulairement. Nous cherchons donc à mesurer des délais associés à cette asymétrie, en comparant les délais de photoionisation des électrons éjectés émis vers l'avant et l'arrière, $\Delta\tau_{f/b}$ ³. Pour cela, nous utilisons la résolution angulaire du détecteur VMI. Chaque image est d'abord séparée en une contribution avant (f) et une contribution arrière (b). En raison de la symétrie du champ laser bichromatique, les signaux des parties haute et basse du détecteur oscillent en opposition de phase. Aussi, les contributions f et b sont à nouveau séparées en contribution haute et basse. Nous obtenons au final une décomposition sur quatre quadrants. Le signal de chaque sideband est moyenné angulairement sur chaque quadrant.

Une analyse de Fourier de l'oscillation à 2ω détermine le délai qui maximise chaque SB, dans chaque quadrant. Nous calculons ensuite la différence de délais mesurés dans les directions avant et arrière, et moyennant les résultats obtenus en partie haute et basse du détecteur, pour finalement obtenir $\Delta\tau_{f/b}$.

Le délai avant/arrière peut être décomposé en une somme de trois termes :

3. La notation f/b provient de forward/backward, signifiant avant/arrière en anglais

$$\Delta\tau_{f/b} = \underbrace{\Delta\tau_{laser,f/b}}_{=0} + \underbrace{\Delta\tau_{W,f/b}}_{400 \text{ nm}} + \underbrace{\Delta\tau_{cc,f/b}}_{800 \text{ nm}} \quad (5.6)$$

Le délai lié au laser $\Delta\tau_{laser,f/b}$ est nul car le champ laser ayant éjecté les électrons vers l'avant et l'arrière est le même. Le délai de Wigner est imposé par le champ ionisant, à 400 nm, tandis que le délai continu-continu est dû au champ à 800 nm. A priori, deux conditions sont nécessaires pour observer une asymétrie avant/arrière dans la photoionisation, et donc un délai différentiel $\Delta\tau_{f/b}$ non-nul : la cible doit être une molécule chirale, et le champ laser doit être polarisé circulairement. Ainsi, en manipulant indépendamment les états de polarisation du 400 nm et du 800 nm, nous pouvons sélectivement choisir d'observer la contribution asymétrique du délai de Wigner, ou du couplage continu-continu.

Dans le cas où le 400 nm a une polarisation linéaire et le 800 nm est circulaire, le délai issu de l'ionisation (délai de Wigner) est le même à l'avant et à l'arrière, $\Delta\tau_{W,f/b} = 0$, et le délai différentiel global mesuré $\Delta\tau_{f/b}$ sera donc strictement égal au délai continu-continu $\Delta\tau_{W,f/b}$. Les résultats obtenus dans cette configuration sont présentés en figure 5.7 (a). Nous observons que le délai différentiel total est nul, avec une incertitude de ± 2 as. Ceci signifie que la transition continu-continu induite par la composante circulaire à 800 nm du laser produit un délai identique dans les directions avant et arrière. On comprend ce résultat en supposant que la transition continu-continu s'effectue dans le continuum de l'ion, donc a priori loin du potentiel chiral qui y perd de son influence et ne peut pas forcer l'électron à se diriger préférentiellement vers l'avant ou vers l'arrière.

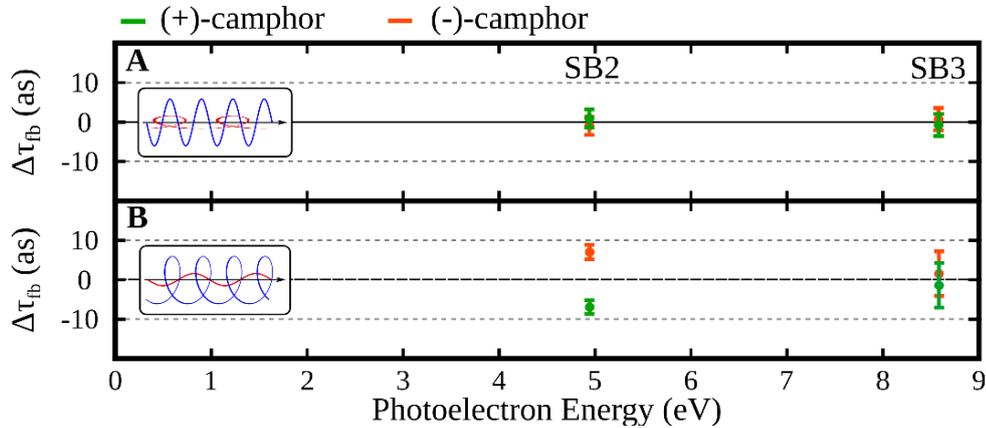


Figure 5.7 – Délai différentiel avant/arrière dans le cas de la photoionisation non-résonante du camphre. (a) 400 nm est polarisé linéairement et le 800 nm est polarisé circulairement. (b) 400 nm est polarisé circulairement et le 800 nm linéairement. Les barres d'erreur sont définies à un intervalle de confiance de 95 % à partir d'une série de 5 mesures. La figure est adapté de [Beaulieu 17b].

Dans un second-temps, nous avons brisé la symétrie avant/arrière de l'ionisation en utilisant un champ à 400 nm polarisé circulairement, tandis que le 800 nm était linéaire. Dans cette configuration, le délai différentiel continu-continu $\Delta\tau_{cc,f/b}$ est nul, et nous mesurons alors directement le délai différentiel de Wigner : $\Delta\tau_{f/b} = \Delta\tau_{W,f/b}$. Les résultats sont montrés en figure 5.7 (b). Nous observons un délai différentiel de (7 ± 2) as pour SB2. Contrairement à la

première mesure où le 400 nm était linéaire, et le 800 nm circulaire, nous observons ici un effet du potentiel chiral sur la dynamique temporelle d'ionisation des électrons.

Cette observation montre donc que l'asymétrie spatiale de photoélectrons issue de l'ionisation de systèmes chiraux par des champs polarisés circulairement ou elliptiquement, généralement mesurée dans des expériences de PECD ou PEELD standards, se reflète bien, et de façon significative, dans le domaine temporel.

Nous observons que ce délai chiral disparaît pour SB3. Ceci est probablement dû à son énergie cinétique plus importante, de sorte que l'électron s'échappe plus rapidement du potentiel et ressent moins son effet. La diminution de l'asymétrie avant/arrière à haute énergie cinétique s'observe de fait dans les mesures de PECD standards, où la magnitude de l'asymétrie spatiale diminue, lorsque l'énergie cinétique de l'électron augmente.

Délai résolu angulairement

Notre mesure étant résolue angulairement, nous pouvons aussi mesurer le délai en fonction de l'angle d'éjection α défini par rapport au plan de polarisation de la composante circulaire du champ bichromatique, comme montré dans l'insert de la figure 5.8.

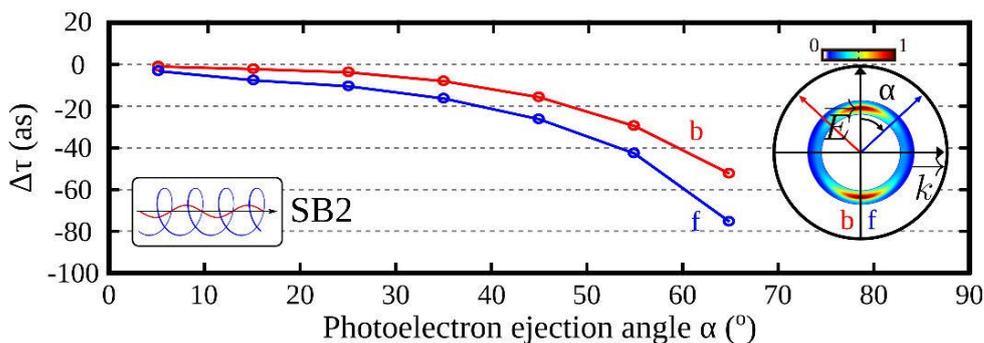


Figure 5.8 – Dépendance angulaire de l'émission de photoélectrons. La figure est adapté de [Beaulieu 17b].

Nous intégrons le signal de photoélectrons par tranches de 10° . Pour des électrons au-delà de 70° , le niveau de signal est trop bas pour extraire des valeurs significatives. Nous montrons un exemple de mesure de délai en fonction de l'angle en figure 5.8 où nous observons une augmentation du délai en fonction de α dans les hémisphères avant (f) et arrière (b) de la distribution d'électrons. Nous observons de plus une asymétrie de ce délai, qui est dans ce cas plus important dans la partie avant du signal.

Bien que l'existence d'un délai différentiel avant/arrière soit restreinte à l'irradiation de systèmes chiraux, des études antérieures avaient déjà montré une augmentation du délai en fonction de cet angle [Aseyev 03, Cirelli 18, Heuser 16, Hockett 17, Busto 18]. Cet effet serait dû aux interférences entre les ondes partielles contribuant à la formation des SB qui dépendent, à faible énergie de photoélectron, de l'angle d'émission et du délai entre la pompe et la sonde.

Suivant ces observations, nous avons mené une étude systématique du délai en fonction de l'angle d'éjection pour les deux configurations de polarisation et pour chaque SB. Nous avons de plus considéré indépendamment les deux énantiomères du camphre. Les résultats sont montrés

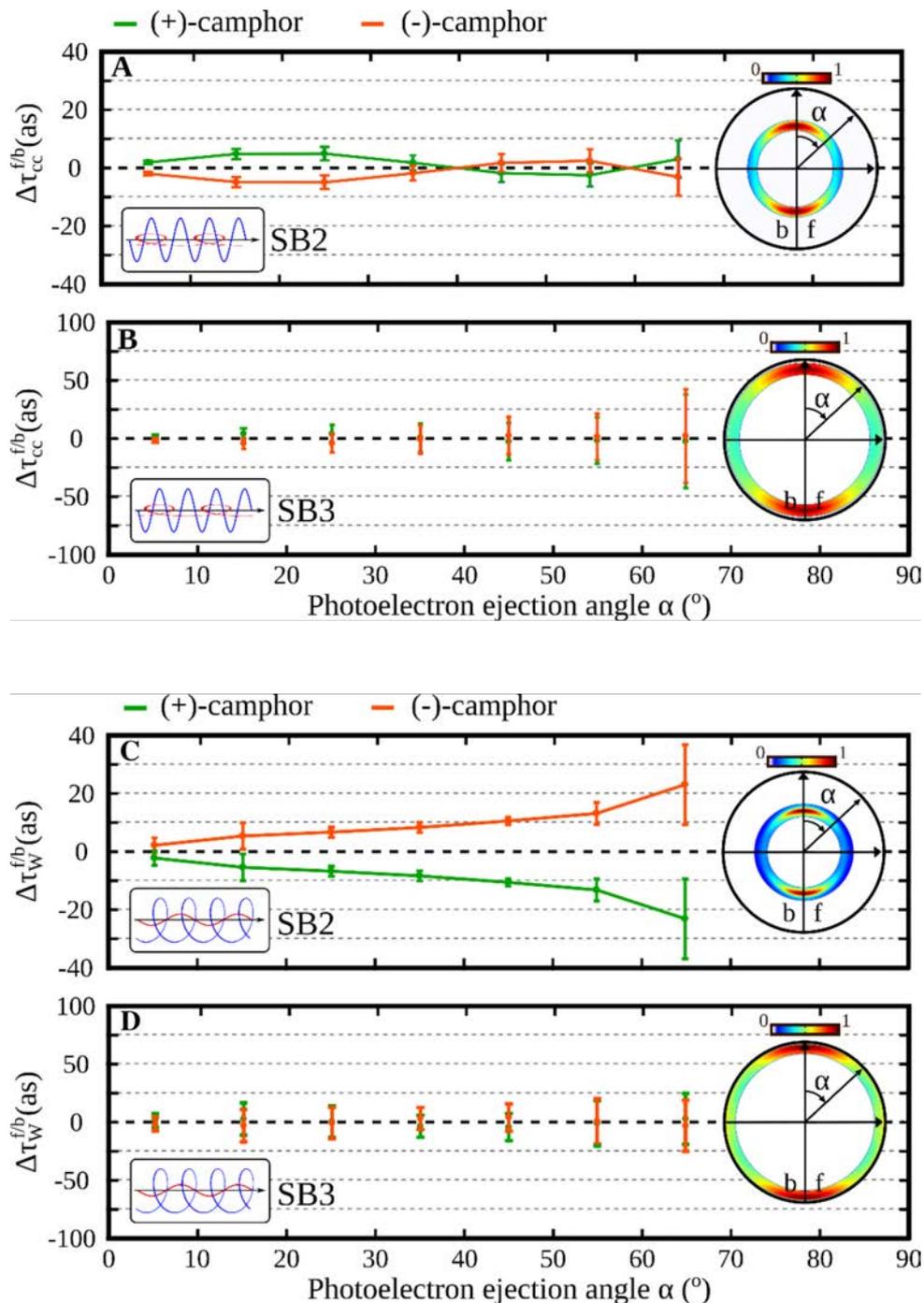


Figure 5.9 – Délais avant et arrière résolus en angle pour SB2 (a) et SB3 (b) lorsque le 400 nm est polarisé linéairement et le 800 nm est polarisé circulairement. Délais avant et arrière résolus en angle pour SB2 (c) et SB3 (d) lorsque le 400 nm est polarisé circulairement et le 800 nm est polarisé linéairement. La figure est adapté de [Beaulieu 17b].

en figure 5.9.

Dans la configuration de polarisation où le 400 nm est linéaire et le 800 nm circulaire, un signal très faible de $\Delta\tau_{cc,fb}$ est obtenu pour SB2, atteignant (5 ± 2) as à $\alpha = 25^\circ$. Ce délai différentiel diminue ensuite aux plus grands angles d'éjection et les barres d'erreurs augmentent à cause du faible niveau de signal. SB3 montre un délai différentiel nul quel que soit l'angle

d'éjection. Ces très faibles signaux chiraux sont en fait attendus dans cette configuration de polarisation. Le 400 nm libère les électrons par une transition lié-continu s'établissant proche de cœur ionique, tandis que la transition continu-continu due à l'interaction avec le 800 nm s'établit plus loin de l'ion où l'influence du potentiel chiral est bien plus faible.

Dans la configuration de polarisation où le 400 nm est circulaire et le 800 nm linéaire, SB2 montre un très fort délai différentiel $\Delta\tau_{W,fb}$. Il évolue quasi-linéairement de 0 à $\alpha = 0^\circ$ jusqu'à 24 as dans la tranche de 60-70°. Le signal nul à $\alpha = 0^\circ$ n'est pas surprenant puisque la notion d'avant/arrière n'a pas de sens dans le plan de polarisation (où le PECD est aussi nul).

En accédant à des mesures résolues en angle des délais de photoionisation, nos expériences peuvent donner accès aux éléments de matrice de photoionisation. La détermination des phases de diffusion au travers des délais de photoionisation est donc possible avec un montage relativement simple dans de larges molécules chirales.

I. 8 Cas résonant : SB1

Résonances de Fano et reconstruction temporelle d'un paquet d'onde électronique

Nous avons vu en figure 5.6 que la phase du premier sideband présentait de fortes variations sur sa largeur spectrale. Ces variations sont la signature d'une résonance dans le processus de photoionisation. Les résonances dans le continuum de l'ion sont très fréquemment rencontrées dans la photoionisation de molécules polyatomiques. Elles peuvent être provoquées par la forme géométrique du potentiel moléculaire, reproductibles dans une vision mono-électronique (résonances de formes) [Piancastelli 99], ou par une dynamique multi-électronique éventuellement autoionisante où des couplages entre différents canaux peuvent apparaître [Fano 61]. Dans chacun des cas, il apparaît un moment de transition dipolaire fortement augmenté localement, couplé à un abrupt saut de phase, qui est la signature d'une importante modification de la dynamique d'ionisation.

Cette dynamique autour d'une résonance (dite de Fano) a d'ailleurs été étudiée extensivement par Gruson *et al.* grâce à une technique RABBIT résolue spectralement [Gruson 16]. Nous présentons en figure 5.10 (a) le schéma de principe de l'expérience. L'harmonique 63 d'une impulsion à 1295 nm crée un paquet d'onde électronique au niveau d'une résonance correspondant à l'état 2s2p de l'hélium (localisée à 60.15 eV au dessus de l'état fondamental). L'harmonique 65 crée un paquet d'onde non résonant de référence. En couplant les paquets d'onde issus des harmoniques 63 et 65, par absorption et émission de photons à 1295 nm, ils observent une évolution temporelle et énergétique du SB64 inhabituelle. En effet, le SB64 est creusé en son centre. Ceci est la trace d'une interférence destructive induite par la résonance du paquet d'onde créé par l'harmonique 63. Cette interférence est d'ailleurs aussi visible dans SB62. Par transformée de Fourier des oscillations de SB62, les auteurs remontent à l'amplitude et à la phase du paquet d'onde résolu en énergie comme nous le montrons dans les figures 5.10 (b) et (c). La phase présente un saut de π autour de 34.8 eV. La capacité de résoudre ces amplitudes et ces phases sur la largeur spectrale permet d'effectuer une transformée de Fourier pour obtenir en figure 5.10 (d) le profil temporel complet du paquet d'onde électronique. Le profil temporel de ce paquet d'onde montre notamment une émission rapide sur ~ 5 fs et évolue ensuite plus lentement imageant le paquet d'onde électronique piégé dans la résonance.

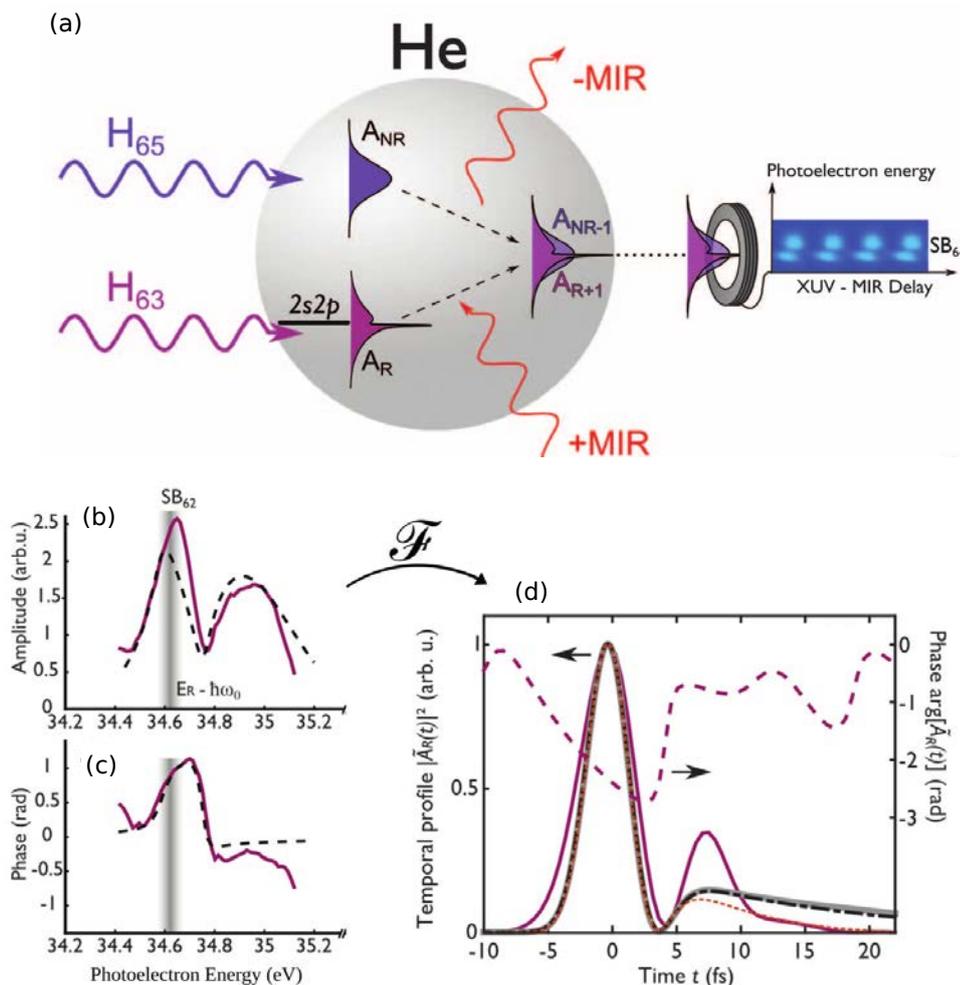


Figure 5.10 – (a) Schéma de principe de l'expérience de Gruson et al. où la résonance autoionisante $2s2p$ de l'hélium modifie la dynamique de l'ionisation. La trace de cette résonance est visible dans l'évolution des SB lors d'une expérience RABBIT résolue en énergie. Nous présentons l'amplitude (b) et la phase (c) spectrales expérimentales (violet) et théoriques (pointillé noir) du SB induit par interférence entre les paquets d'onde résonant et non-résonant. (d) Après transformée de Fourier sur la largeur spectrale, il est possible de remonter à l'évolution temporelle du paquet d'onde électronique. Profil temporel du paquet d'onde résonant obtenu par transformée de Fourier sur le SB_{64} , obtenu à partir du spectrogramme expérimental (ligne violette) et sa phase associé (tirets violette), et du spectrogramme simulé en prenant en compte (pointillé orange) ou non (pointillé noir) de la résolution du spectromètre. Ce dernier coïncide parfaitement avec le profil obtenu par un calcul analytique (ligne grise). La figure est tirée de [Gruson 16].

Lien des résonances avec le PECD Plusieurs travaux ont porté sur l'influence de résonances dans la photoionisation de molécules chirales. Il a été notamment démontré que le PECD pouvait augmenter substantiellement au voisinage d'une résonance de Fano [Catone 12]. Il a été aussi montré très récemment qu'on peut observer un PECD significatif à très grande énergie de photoélectrons, dans un domaine où l'on s'attendrait à obtenir a priori une valeur nulle car des électrons si énergétiques (~ 500 eV) ne ressentent que très faiblement le potentiel chiral. La persistance du PECD est due dans ce cas à la présence d'une résonance d'autoionisation, qui imprime une forte signature chirale à l'électron éjecté [Hartmann 19].

Ici, nous avons observé la trace d'une résonance dans la figure 5.6 où un saut de π apparaît

dans la phase du profil spectral de SB1. Aussi, nous allons procéder à une analyse similaire à celle de Gruson *et al.* de façon à imager la résonance autoionisante sur une échelle temporelle.

Imager la résonance n'est possible que si cette dernière vient interférer avec un chemin d'ionisation non-résonant au niveau du SB. Aussi, nous nous sommes assurés que la résonance présente dans le pic ATI 1 ne se propageait pas aux pics supérieurs. Richard Taïeb et Jérémie Caillat ont réalisé une étude théorique comparative du RABBIT XUV et de ATI-RABBIT en présence d'une résonance et ont prouvé que cette résonance ne se propageait pas au delà du SB voisin, même dans le cas multiphotonique. L'évolution spatio-spectrale du SB1 est donc bien issue de l'interférence entre le paquet d'onde en résonance au niveau du pic ATI1 et le paquet d'onde de référence non-perturbé au niveau du pic ATI2.

Nous présentons dans la figure 5.11 la phase de l'oscillation des électrons du premier side-band éjectés vers l'avant φ_f (en bleu) et vers l'arrière φ_b (en rouge), lorsque le champ à 400 nm est circulaire tandis que celui à 800 nm est linéaire (a), et inversement (c). Quand le champ à 400 nm est polarisé circulairement, la phase spectrale présente un saut de 0.75 rad autour de 2.1 eV. Ce saut est différent pour les électrons éjectés vers l'avant et l'arrière. Cette différence est quantifiée en calculant la différence de phase avant/arrière, $\Delta\varphi_{f,b}$, qui atteint 0.2 rad. Afin de vérifier l'origine chirale de cette différence, nous avons répété les mesures dans les deux énantiomères, et nous avons obtenu des résultats changeant effectivement bien de signe (figure 5.11 (b)).

Lorsque nous changeons de configuration de polarisation (400 nm linéaire, 800 circulaire), nous observons un effet plus important de la résonance (figure 5.11 (c)). La phase différentielle avant/arrière $\Delta\varphi_{f,b}$ présente aussi un bel effet miroir lorsque nous changeons d'énantiomère (figure 5.11 (d)). Ce saut de phase asymétrique brutal causé par le 800 nm est a priori inattendu, notamment lorsque nous le comparons aux résultats montrés précédemment dans le cas du SB2 et SB3. En effet le 800 nm perturbe l'électron au moment de la transition continu-continu, c'est-à-dire loin du potentiel chiral. Cependant, en présence de résonance, de récents travaux théoriques ont montré qu'il n'est plus possible de séparer simplement la phase de photoionisation comme la somme des contributions du délai de Wigner et du délai continu-continu [Argenti 17]. Nous prouvons ici expérimentalement ce résultat, en montrant que la présence d'un faible champ infrarouge polarisé circulairement est capable de créer une importante asymétrie dans l'éjection des électrons.

Dans les deux configurations de polarisation, le saut de phase inhérent à la résonance est bien visible, et encode la chiralité intrinsèque de la cible sachant que les différences de phase différentielles $\Delta\varphi_{f,b}$ sont non-nulles.

I. 8. a Reconstruction du paquet d'onde électronique

La mesure de l'amplitude et de la phase spectrale permet, comme dans Gruson *et al.*, de reconstruire la dynamique du paquet d'onde électronique par transformée de Fourier. Dans le domaine temporel, nos mesures étant résolues angulairement, nous pouvons de plus procéder à cette reconstruction pour différents angles d'éjection des électrons, et déterminer ainsi la dépendance angulaire de l'influence de la résonance sur la dynamique d'ionisation chirale.

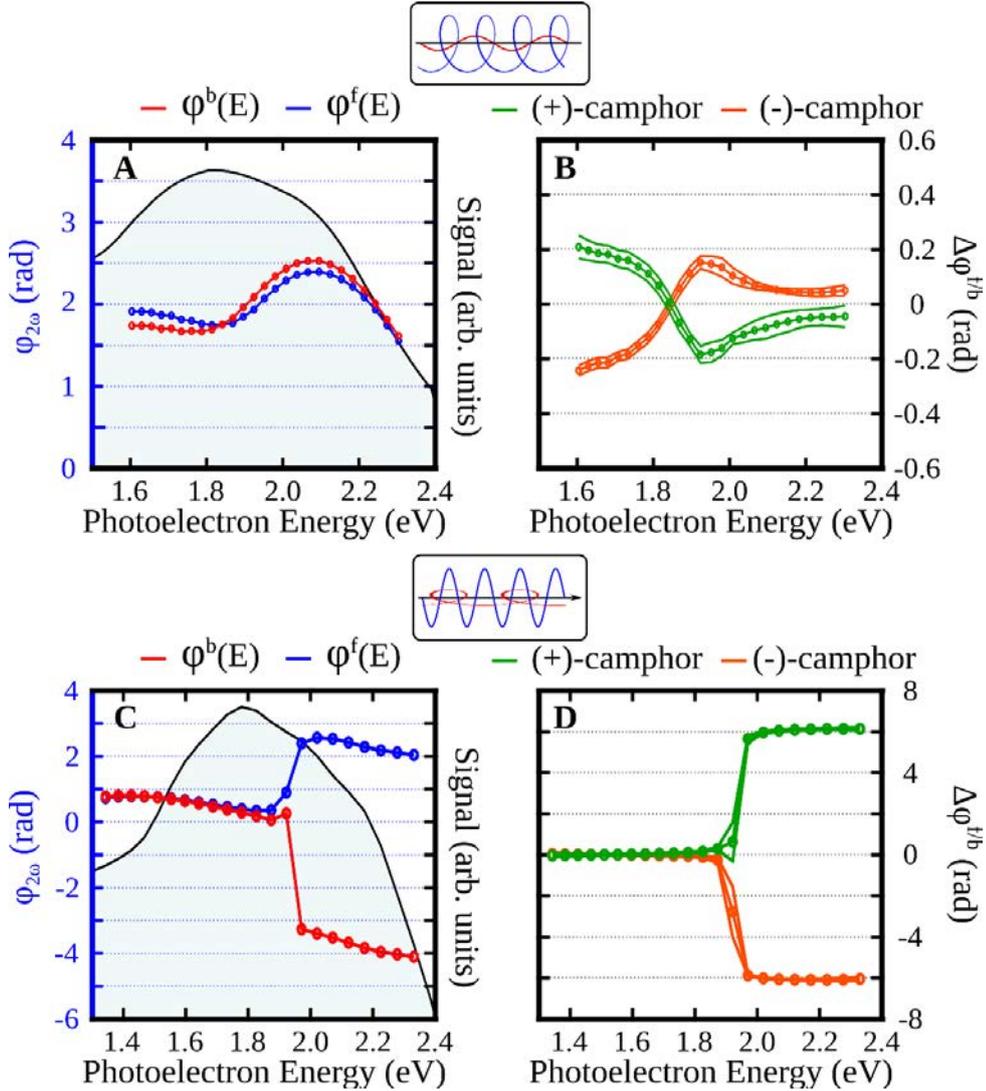


Figure 5.11 – Photoionisation résonante du camphre résolue en phase. (a),(c) Amplitude spectrale (noir) et phase spectrale avant et arrière ($\varphi_f(E)$ en bleu, et $\varphi_b(E)$ en rouge) du SB1 dans le (+)-camphre, en utilisant une polarisation circulaire gauche pour le 400 nm et linéaire pour le 800 nm (a), puis linéaire pour le 400 nm et circulaire gauche pour le 800 nm (c). (b), (d) Asymétrie avant arrière de la phase spectrale $\Delta\varphi_{f,b}(E)$ dans le camphre en utilisant une polarisation circulaire gauche pour le 400 nm et linéaire pour le 800 nm (b), puis linéaire pour le 400 nm et circulaire gauche pour le 800 nm (d). En (b) et (d), les points représentent les valeurs moyennes du l'asymétrie avant/arrière des phases spectrales tandis que les lignes représentent les barres d'erreur définies à un intervalle de confiance à 95 %. La figure est adapté de [Beaulieu 17b].

La figure 5.12 montre le paquet d'onde électronique ionisé reconstruit en fonction de l'angle d'éjection dans le cas où le 400 nm est polarisé linéairement et le 800 nm polarisé circulairement. Dans ce cas-là, nous avons en effet observé un saut de la phase spectrale important, créant un nœud dans l'espace temporel, *i.e.* une double impulsion. Une dynamique encore plus subtile apparaît en fonction de α . Aux petits angles d'éjection, nous observons la formation d'une double impulsion temporelle. Cette double impulsion démontre que le paquet d'onde se construit en deux temps résultant des interférences entre chemins résonant et non-résonant. L'effet est plus important aux petits angles ($\alpha < 30^\circ$) probablement parce que l'effet de la résonance (assimilable

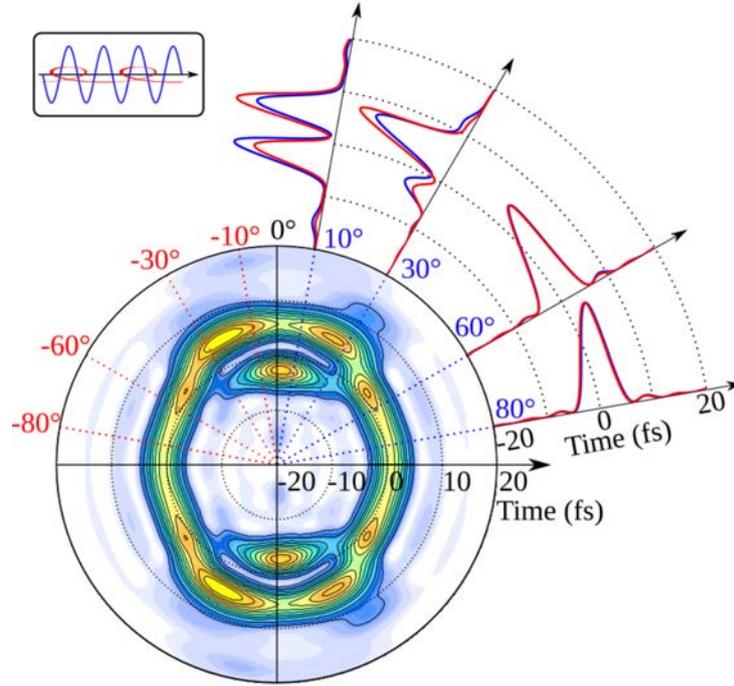


Figure 5.12 – Profil temporel du paquet d’onde de photoélectrons résolu en angle issu de l’autoionisation. Les contours représentent le profil temporel du paquet d’onde électronique en fonction de l’angle d’éjection α , visualisé en termes de distributions 1D pour certains angles spécifiques. Nous présentons ici le cas où le 400 nm est polarisé linéairement, tandis que le 800 nm est polarisé circulairement. La figure est adaptée de [Beaulieu 17b].

à un état transitoire lié) est plus significatif dans la direction du champ électrique qui provoque une anisotropie d’excitation.

La nature chirale du processus de photoionisation peut être analysée en comparant les profils temporels des électrons éjectés selon des angles d’éjection α positifs (vers l’avant, en bleu) et négatifs (vers l’arrière, en rouge). Les deux pics temporels des photoélectrons émis vers l’avant et l’arrière, le sont de manière synchrone proche du plan de polarisation du laser ($\alpha = 0^\circ$). Cependant, le poids relatif de ces deux pics est fortement asymétrique avant/arrière. Ceci signifie que, proche des résonances où τ_W et τ_{cc} sont fortement liés, le champ perturbateur à 800 nm brise la symétrie avant/arrière et modifie temporellement et spatialement le paquet d’onde électronique émis. Aux angles d’émissions plus importants, le paquet d’onde devient essentiellement symétrique et ne présente plus la trace de l’autoionisation. L’analyse résolue en temps et en angle nous donne accès à un très grand niveau de précision sur la dépendance angulaire des dynamiques multielectroniques impliquant un processus autoionisant.

I. 9 Conclusion et perspectives des mesures de délai de photoionisation

Nous avons réussi à mesurer une différence de quelques attosecondes entre les délais d’émission d’électrons éjectés vers l’avant et l’arrière d’une molécule chirale. En résolvant angulairement cette émission, nous avons montré que les délais différentiels sont plus grands pour des angles d’éjection importants, atteignant 24 as. Des calculs théoriques, menés par Bernard Pons et Alex Clergerie, montrent que les délais différentiels avant/arrière peuvent devenir plus importants au

voisinage de minima de Cooper. Cela représente une piste intéressante pour l'utilisation de ces délais comme signatures spectroscopiques.

L'étude résolue en temps des dynamiques d'autoionisation est un sujet en fort développement. Nous avons montré qu'il était possible de reconstruire les paquets d'ondes électroniques éjectés depuis une molécule chirale, mettant en évidence une double structure temporelle liée à l'interférence entre chemins direct et résonant d'ionisation. De façon inattendue, la photoionisation par une impulsion polarisée linéairement peut être fortement perturbée par une faible impulsion circulaire, qui induit une importante asymétrie avant/arrière dans le profil temporel du paquet d'ondes.

Il est aussi possible de mesurer des dynamiques chirales attosecondes par une autre méthode, celle des champs fort que nous exposons dans la section suivante de ce chapitre.

II Contrôle de la chiralité instantanée du champ électrique dans la photoionisation de molécules chirales

L'étude que nous présentons ici a été réalisée en collaboration avec Shaked Rozen et Nirit Dudovich du Weizman Institute of Science.

II. 1 Mesures ultrarapides par champ fort et intérêt des champs bichromatiques

La physique attoseconde repose largement sur un régime spécifique d'interaction laser-matière : le régime de champ fort, dans lequel le champ laser est capable d'ioniser la matière par effet tunnel, et de dominer la dynamique des électrons ionisés en exerçant sur eux une force supérieure à celle de l'attraction coulombienne du cœur ionique. L'ionisation tunnel étant confinée temporellement aux voisinages des maxima de l'oscillation du champ laser, les électrons sont éjectés sous formes de paquets de durée attoseconde. L'approximation du champ fort consiste alors à traiter le mouvement des électrons comme soumis uniquement au champ laser, leurs trajectoires pouvant être déterminées dans un cadre classique par l'équation de Newton $m\vec{a} = -e\vec{E}(t)$, où \vec{a} est l'accélération de l'électron et $\vec{E}(t)$ le champ laser instantané. En contrôlant la forme temporelle du champ du laser, il est alors possible de manipuler les trajectoires électroniques.

Le cas des champs bichromatiques illustre bien les possibilités de manipulation instantanée de la dynamique du champ électrique. En prenant un champ fondamental et sa seconde harmonique (champ bichromatique $\omega/2\omega$), nous pouvons facilement varier la valeur instantanée du champ électrique en contrôlant finement le délai $\Delta\tau$ ou phase $\varphi = \omega\Delta\tau$ entre les deux.

Dans le cas d'un champ bichromatique bilinéaire et colinéaire, où les deux champs $\omega/2\omega$ sont parallèles selon la direction y , nous avons :

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \cos(\omega t)\hat{\mathbf{y}} + rE_0 \cos(2\omega t + \varphi)\hat{\mathbf{y}} \quad (5.7)$$

En configuration bichromatique bilinéaire et orthogonale, le champ électrique s'écrit :

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \hat{\mathbf{y}} + r E_0 \cos(2\omega t + \varphi) \hat{\mathbf{x}} \quad (5.8)$$

Une représentation 3D de ces deux configurations est montrée en figure 5.13 pour $r = 0.5$ et $\varphi = \pi/4$. La configuration bilinéaire montre une variation rapide et asymétrique du champ électrique selon y . La configuration orthogonale montre un champ électrique variant de façon encore plus complexe, dessinant une courbe ressemblant à un 8 dans le plan (x, y) , et dont le sens de rotation varie d'un demi-cycle à l'autre.

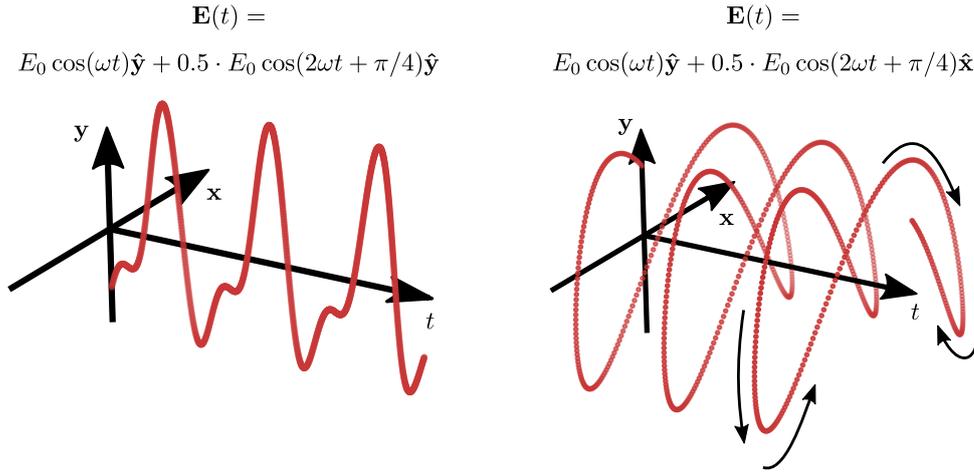


Figure 5.13 – Représentation 3D des champs bichromatiques bilinéaire ou orthogonale.

Ces deux configurations permettent de contrôler de manière astucieuse la valeur instantanée du champ électrique dans une direction donnée, et de guider de façon différenciée la dynamique électronique. Par exemple, les électrons éjectés par une superposition de champs polarisés verticalement seront préférentiellement éjectés vers le haut ou vers le bas, selon la phase relative entre les deux composantes du champ. Cette brisure de symétrie haut/bas explique de fait que les sidebands oscillaient en opposition de phase dans les moitiés haute et basse du VMI dans la section précédente. Si les deux champs sont polarisés orthogonalement, le champ résultant possède une structure plus complexe, et sa direction instantanée évolue rapidement au cours du temps. Une caractéristique essentielle de cette dernière configuration est restée jusqu'à présent inexploitée : la direction instantanée tourne au cours du temps au sein d'un seul cycle fondamental, si bien que la chiralité du champ total varie à l'échelle femtoseconde.

II. 2 Chiralité instantanée

Les expériences d'interaction lumière-matière chirale reposent généralement sur l'utilisation de champs électriques polarisés elliptiquement ou circulairement. L'ellipticité d'un rayonnement électromagnétique est définie comme le rapport entre le petit axe et le grand axe de l'ellipse décrite par le champ électrique au cours d'une période optique. Il s'agit donc intrinsèquement d'une grandeur moyennée sur un cycle optique. Or, nous avons vu que la manipulation de champs électriques lasers pouvait amener à des situations dans lesquelles cette description est

insuffisante. Au-delà du cas bichromatique évoqué ci-dessus, il existe de nombreuses situations dans lesquelles l'état de polarisation de la lumière est plus complexe que cela. Par exemple, des impulsions lasers dont l'état de polarisation évolue au cours de l'impulsion sont couramment utilisées pour produire des impulsions attosecondes (techniques de porte de polarisation) [Corkum 94, Altucci 98, Tcherbakoff 03, Sola 06]. Les impulsions de polarisation complexe sont également employées en contrôle cohérent [Misawa 16]. La métrologie attoseconde permet de mesurer l'évolution temporelle de l'oscillation vectorielle du champ électrique dans de tels cas [Boge 14, Carpegiani 17].

Nous montrons en figure 5.14 un exemple de mesure d'un champ dont l'état de polarisation évolue au cours du temps. En figure 5.14 (a), nous montrons le champ électrique théorique, commençant par tourner dans un sens, avant un point de rebroussement au milieu de l'impulsion où le champ électrique finit par tourner dans le sens opposé. Au point de rebroussement au milieu de l'impulsion, le champ laser est linéairement polarisé pendant un court moment. Nous montrons en figure 5.14 (b) et (c), deux impulsions reconstruites expérimentalement qui montrent ces champs dont l'état de polarisation varie au cours de l'impulsion. Ces deux impulsions possèdent des sens de rotations initiaux et finaux opposés entre eux, dans lesquels on observe aussi bien la partie linéairement polarisée au centre de l'impulsion. Comment peut-on décrire l'état de polarisation d'une telle impulsion ?

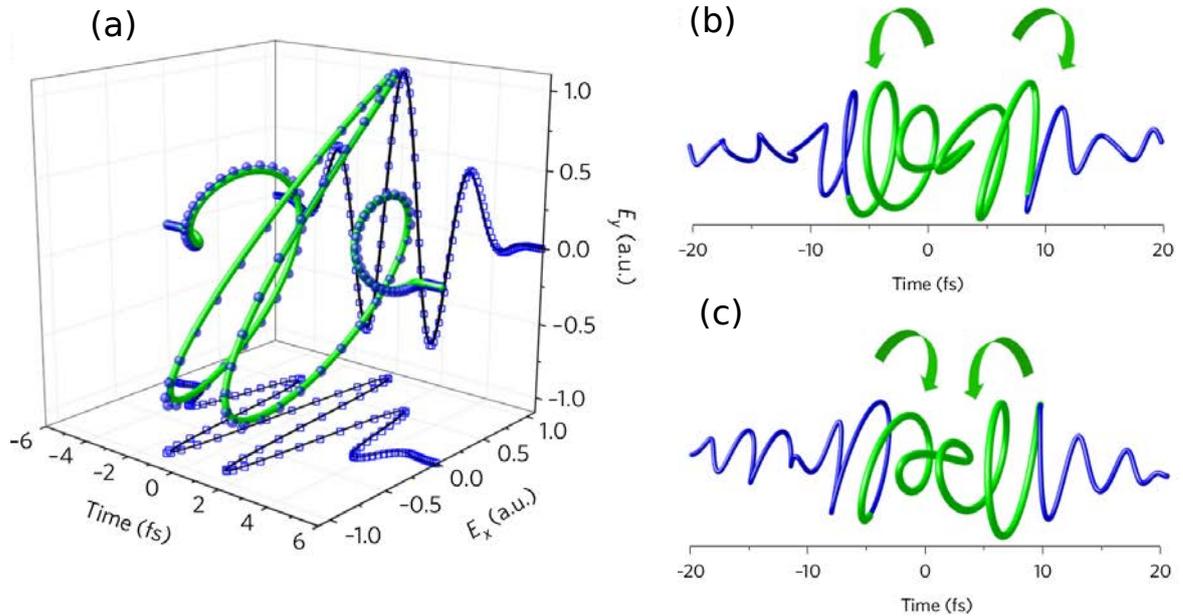


Figure 5.14 – Représentation 3D d'un champ électrique utilisé pour la porte de polarisation. En (a), nous montrons le champ théorique, où l'impulsion a son état de polarisation variant au cours de l'impulsion : circulaire droite au début, linéaire au milieu et circulaire gauche à la fin. En (b) et (c), nous montrons des résultats expérimentaux de ces impulsions reconstruites pour deux sens de rotations initiaux et finaux opposés. La figure est adaptée de [Carpegiani 17].

Pour caractériser une polarisation lumineuse évoluant dans le temps, il est nécessaire d'introduire de nouvelles grandeurs. Par exemple, l'ellipticité instantanée (IE) $\varepsilon(t)$ est caractéristique de l'évolution instantanée du déphasage entre les deux composantes orthogonales du champ

électrique [Strelkov 04]; $\epsilon(t)$ est définie par [Boge 14] comme étant :

$$\epsilon(t) = \tan \left[\frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{2E_x(t)E_y(t) \sin(\phi)}{E_x^2(t) + E_y^2(t)} \right) \right] \quad (5.9)$$

où E_x et E_y sont les composantes selon $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{y}}$ du champ électrique total \mathbf{E} . $\epsilon(t)$ reflète bien l'évolution de l'ellipticité du champ associé à une impulsion ultrabrève si la fréquence centrale d'une impulsion est bien supérieure à sa largeur spectrale [Misawa 16]. Cependant, cette grandeur est inadaptée au cas d'un champ bichromatique, car elle ne capture pas finement le sens de rotation du champ électrique.

Une grandeur alternative à l'ellipticité pour décrire la polarisation d'un champ électromagnétique a été introduite par Lipkin en 1964 [Lipkin 64] sous le nom de "zilch". Lipkin l'a définie en cherchant un pseudo-scalaire répondant à certaines lois de conservation, mais il l'a rapidement considérée comme un pur objet mathématique dénué de sens physique. Cependant, cette grandeur a eu un fort regain d'intérêt lorsque Tang et Cohen [Tang 10, Tang 11] ont établi sa signification en temps que "chiralité optique". Ils ont montré que dans une expérience de dichroïsme circulaire conventionnel, le CD était proportionnel à la chiralité optique. Or, cette chiralité peut être supérieure à 1 dans le cas de champs électromagnétiques présentant des structures spatiales complexes, par exemple au voisinage d'interfaces. Dans ce cas, il est possible de mesurer des CD amplifiés, et on parle de lumière superchirale. La notion de chiralité optique a été transposée au cas de la physique des champs forts par Neufeld et Cohen, qui ont défini un analogue temporel de la chiralité optique : la chiralité instantanée (IC ou $C(t)$) [Neufeld 18] :

$$C(t) = \frac{\epsilon_0}{2c_0} (E_y(t)\partial_t E_x(t) - E_x(t)\partial_t E_y(t)) + \frac{1}{2c_0\mu_0} (B_y(t)\partial_t B_x(t) - B_x(t)\partial_t B_y(t)) \quad (5.10)$$

où c_0 est le vitesse de la lumière dans le vide, B_x et B_y sont les composantes selon $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{y}}$ du champ magnétique \mathbf{B} associé à \mathbf{E} . Ils ont utilisé cette grandeur pour étudier l'interaction d'un champ fort chirale avec de la matière achirale. Ici, nous établissons la pertinence de cette grandeur pour l'étude de l'interaction lumière-matière chirale.

II. 2. a Manipulation de la chiralité instantanée par un champ bichromatique orthogonal

Nous utilisons dans nos études la superposition d'un champ fondamental ω et de sa seconde harmonique 2ω . Ce champ bichromatique croisé s'écrit :

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \cos(\omega t)\hat{\mathbf{y}} + rE_0 \cos(2\omega t + \varphi)\hat{\mathbf{x}} \quad (5.11)$$

où le rapport r des deux amplitudes de champ est $r \approx 0.3$. Ce champ $(\omega, 2\omega)$ offre une grande variété de champs électriques en fonction de la phase relative φ entre les deux couleurs. Nous illustrons en figure 5.15(a) comment le changement de la phase φ influence la forme du

champ composite $(\omega, 2\omega)$ dans le plan transverse (x, y) . Par exemple, le champ adopte une forme de 8 le long de l'axe y pour $\varphi = \pi/2$. Un tel champ peut être vu de manière intuitive comme une succession de demi-cycles optiques polarisés elliptiquement à gauche et à droite. Pour $\varphi = \pi$, le champ a la forme d'un C sans analogie directe avec un état de polarisation habituel.

L'ellipticité et la chiralité optique moyenne du champ composite sont nulles pour tous φ et r . Cependant, aux échelles de temps inférieures au cycle optique, ces quantités ne sont pas nulles et dépendent très fortement de la phase φ (r étant fixé dans notre étude).

Nous étudions tout d'abord l'évolution de l'ellipticité instantanée $\varepsilon(t)$ définie par l'équation (5.9). $\varepsilon(t)$ est présentée en figure 5.15(b) en fonction du délai entre les deux couleurs. Elle est modulée à la pulsation 2ω , reflétant le déphasage entre les deux couleurs, polarisées orthogonalement. L'ellipticité instantanée montre toujours la même variation temporelle, se déplaçant simplement linéairement avec la phase relative. Ainsi, cette quantité n'est pas capable de rendre compte les rapides changements de direction de sens de rotation de la lumière en fonction de φ .

Une description alternative du champ composite peut se faire grâce à la chiralité instantanée définie précédemment en équation (5.10). $C(t)$ est montrée dans la figure 5.15 (c) en fonction de φ . L'amplitude de la chiralité instantanée est également encodée dans la couleur du champ électrique dans ses représentations 2D et 3D sur la figure 5.15 (a). La chiralité instantanée montre un comportement bien plus complexe en fonction de φ que l'ellipticité instantanée.

Lorsque $\varphi = \pi/2$, $\varepsilon(t)$ et $C(t)$ évoluent de manière similaire le long du cycle optique : $\varepsilon(t)$ et $C(t)$ sont maximum en haut du 8, là où l'amplitude du champ fondamental est la plus grande, et atteignent leur minimum en bas du 8. Cependant, lorsque $\varphi = \pi$, la chiralité instantanée est maximum alors que l'ellipticité instantanée est proche de 0. La visualisation en couleur de la forme du champ électrique présenté en figure 5.15 (a) révèle l'origine de comportement complexe de la chiralité instantanée : $C(t)$ caractérise la vitesse de rotation du champ électrique [Neufeld 18] ; il est positif pour une rotation dans le sens horaire, et négatif dans le sens antihoraire. Dans le champ en forme de 8 ($\varphi = \pi/2$ ou $3\pi/2$), nous observons bien ce changement de signe de $C(t)$ dans les parties hautes et basses du champ où ils présentent un sens de rotation opposés.

II. 2. b Signal chiral attendu

Le PECD résulte de la dynamique de la diffusion de l'électron dans le potentiel chiral sous l'influence d'un champ laser polarisé circulairement. Nous avons vu dans la section précédente qu'en fonction de l'hélicité du champ laser, l'électron avait une direction d'éjection préférentielle. Nous avons également mesuré une différence de délai de quelques dizaines d'attosecondes entre les électrons éjectés vers l'avant et l'arrière. Nous souhaitons ici établir la sensibilité de la photoionisation à la chiralité instantanée, qui varie à une échelle de temps inférieure au cycle optique.

Nous considérons par exemple le cas où le champ électrique décrit un 8 ($\varphi = \pi/2$). Puisque la chiralité du champ ionisant est en moyenne nulle, nous nous attendons à une asymétrie avant/arrière globalement nulle elle aussi. Cependant, le champ électrique bilinéaire orthogonal a une chiralité instantanée variant sur l'échelle du cycle optique ; il est assimilable à une

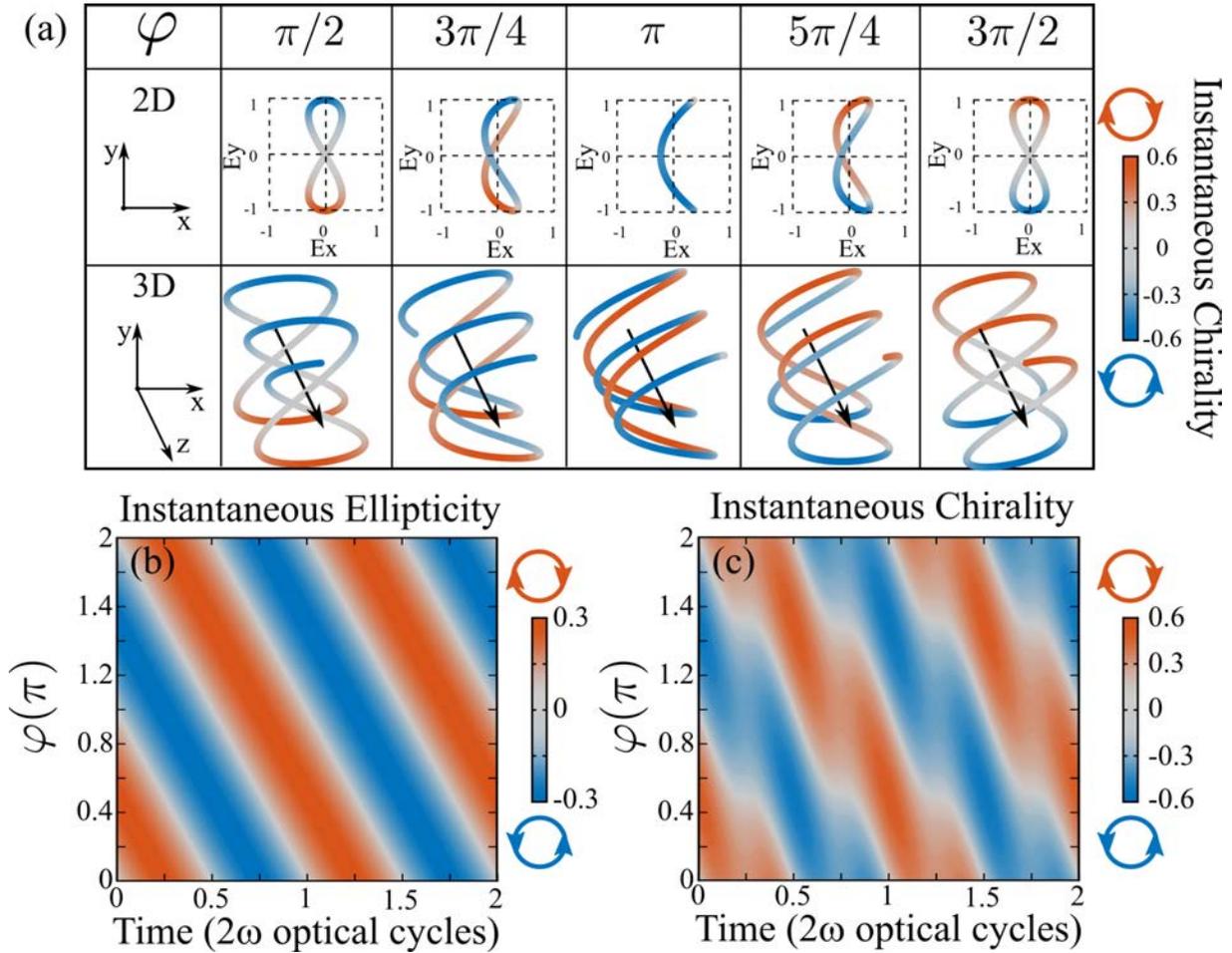


Figure 5.15 – Ellipticité et chiralité optique instantanées d'un champ électrique bichromatique bilinéaire et orthogonale. (a) Représentations 2D et 3D de la forme du champ électrique en combinant la composante fondamentale à ω polarisé selon y et la composante à 2ω selon x , avec un rapport d'intensité de 10 %, pour différentes phases φ entre les deux composantes. La couleur indique la chiralité instantanée à chaque instant dans le cycle. (b) Ellipticité et (c) chiralité instantanées du champ composite le long d'un cycle optique, en fonction de φ . L'ellipticité et la chiralité instantanées sont définies dans le manuscrit par les équation 5.9 et 5.10. La chiralité instantanée est normalisée à la chiralité d'un impulsion circulaire gauche. La normalisation de l'ellipticité instantanée est établie dans sa définition. Dans la représentation 2D des phases à 0 et π , nous ne voyons que la première moitié du cycle optique. La seconde moitié n'est pas visible vu qu'elle suit exactement le même chemin que la première moitié, mais dans le sens opposé. Dans la représentation 3D, nous distinguons les deux demi-cycles. La figure est extraite de [Rozen 19].

polarisation gauche en haut et droite en bas. Ainsi les électrons émis dans les parties haute et basse du détecteur VMI pourraient ressentir des polarisations opposées. L'asymétrie d'émission avant/arrière aurait alors un signe opposé entre le haut et le bas du détecteur. Finalement, ceci donnerait un signal antisymétrique avant/arrière et haut/bas que nous représentons en figure 5.16.

Dans cette analyse rapide, nous n'avons considéré l'interaction des électrons que sur un cycle. Cependant, dans une expérience de laboratoire, une impulsion laser n'est pas faite d'un seul cycle, mais présente de nombreux cycles optiques. Le phénomène se répète alors sur un grand nombre de cycles. Il est possible que les électrons ressentent une chiralité intégrée sur

les nombreux cycles optiques. Or la chiralité du champ étant en moyenne nulle, le signal chiral se noierait et disparaîtrait suite à ce moyennage. L'asymétrie de photoélectrons est-elle alors accumulée pendant seulement une fraction de cycle optique, ou est-ce-qu'elle est accumulée sur des durées plus longues et est vouée à disparaître ?

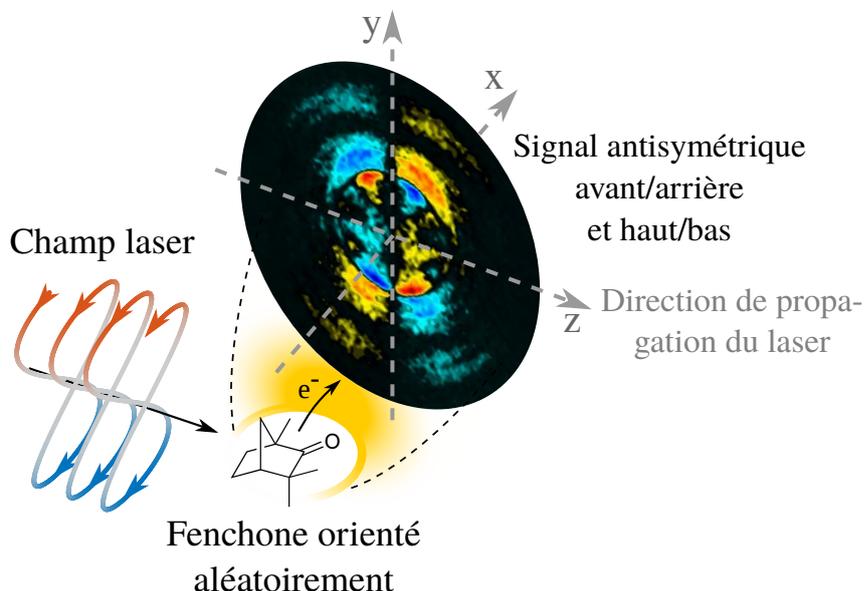


Figure 5.16 – Principe de l'expérience : le champ électrique bichromatique bilinéaire orthogonal est focalisé dans un jet de molécules de fenchone énantiopure, dans la zone d'interaction du spectromètre VMI. Le VMI enregistre la distribution en moment des photoélectrons, où l'antisymétrie avant/arrière est montrée dans la figure. La distribution présente aussi une très nette antisymétrie haut/bas. La figure est extraite de [Rozen 19].

Afin de répondre à cette question, nous soumettons l'échantillon chiral énantiopur au champ composite $(\omega, 2\omega)$. Le schéma d'ionisation résultant est dit ESCARGOT⁴, extrait d'un acronyme anglais : Enantiosensitive Sub-Cycle Antisymmetric Response Gated by electric-field rOTation. Nous présentons par la suite les données théoriques et expérimentales pour des régimes d'ionisation multiphotonique et de champ fort. Une analyse qualitative classique des trajectoires électroniques montrera intuitivement comment la chiralité instantanée s'accumule pendant les premières centaines d'attosecondes durant lesquelles l'électron s'échappe du potentiel chiral.

II. 3 Résultats théoriques sur une molécule chirale modèle

Pour étudier la réponse d'une molécule à la chiralité instantanée, Bernard Pons a effectué des calculs quantiques numériques en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE) décrivant l'interaction du champ bichromatique sur une molécule chirale modèle. Nous décrivons ici brièvement le principe de ces calculs. De plus amples détails peuvent être trouvés dans la section Méthodes de l'article [Rozen 19].

La molécule, monoélectronique, est constituée de quatre noyaux de charges $Z_1 = -1.9$ et $Z_{2-4} = 0.9$, localisés respectivement en $\mathbf{R}_1 = \mathbf{0}$, $\mathbf{R}_2 = \hat{x}$, $\mathbf{R}_3 = 2\hat{y}$ et $\mathbf{R}_4 = 3\hat{z}$. Son potentiel

4. Nous gardons l'affinité de la communauté de la science ultrarapide pour les acronymes aux noms d'animaux. La coquille de l'escargot est d'ailleurs chirale et le sens de rotation de la coquille est le même pour plus de 99% d'entre eux.

d'ionisation est $I_p = 8.98$ eV.

La molécule est soumise au champ (5.11) avec $\lambda = 800$ nm et $r = \sqrt{0.1}$. La durée totale du champ correspond à 4 cycles fondamentaux, avec une rampe ascendante linéaire en début d'interaction ($0 \leq t \leq T$, où $T = 2\pi/\omega$) et une rampe descendante linéaire en fin d'interaction ($3T \leq t \leq 4T$).

Ces paramètres sont loin des conditions expérimentales de la section suivante, où nous avons une impulsion de 130 fs à 1030 nm. Toutefois, notre objectif est ici d'explorer de manière qualitative le potentiel des champs bilinéaires bichromatiques pour produire des signaux antisymétriques dans les molécules chirales, en régime multiphotonique et en champ fort. Dans ce contexte, le 800 nm offre un bon compromis entre la durée de calcul (qui augmente non-linéairement avec λ) et l'accès au régime de ionisation tunnel (qui augmente en $1/\lambda^2$).

Le modèle théorique nous permet de remonter à la distribution 3D de photoélectrons $\rho(p_x, p_y, p_z)$. Pour simuler les résultats que nous observons sur un écran de VMI, nous projetons la distribution 3D sur le plan (y, z) de façon à obtenir $\rho_{VMI}(p_y, p_z)$.

Pour analyser les résultats obtenus, la distribution angulaire de photoélectrons $\rho_{VMI}(p_y, p_z)$ est décomposée en deux contributions, une première symétrique selon z , l'axe de propagation de la lumière : $\rho_{VMI}^{sym}(p_y, p_z) = [\rho_{VMI}(p_y, p_z) + \rho_{VMI}(p_y, -p_z)]/2$; et une seconde antisymétrique selon z : $\rho_{VMI}^{anti}(p_y, p_z) = [\rho_{VMI}(p_y, p_z) - \rho_{VMI}(p_y, -p_z)]/2$

Les calculs utilisent des impulsions ultrabrèves avec des rampes ascendantes et descendantes, où la phase de l'enveloppe brise la symétrie selon la direction y . Ceci distord la symétrie haut/bas de ρ_{VMI}^{sym} et l'antisymétrie de ρ_{VMI}^{anti} . Nous corrigeons alors cet effet en définissant :

$$\begin{aligned} \rho_{VMI}^{sym}(p_y, p_z) &= [\rho_{VMI}(p_y, p_z) + \rho_{VMI}(p_y, -p_z)] \\ &+ [\rho_{VMI}(-p_y, p_z) + \rho_{VMI}(-p_y, -p_z)]/4 \end{aligned} \quad (5.12)$$

et

$$\begin{aligned} \rho_{VMI}^{anti}(p_y, p_z) &= [\rho_{VMI}(p_y, p_z) - \rho_{VMI}(p_y, -p_z)] \\ &- [\rho_{VMI}(-p_y, p_z) + \rho_{VMI}(-p_y, -p_z)]/4 \end{aligned} \quad (5.13)$$

dont la somme donne la moyenne $[\rho_{VMI}(p_y, p_z) + \rho_{VMI}(-p_y, -p_z)]/2$, comme attendu. De plus, ρ_{VMI}^{anti} est normalisé au maximum de ρ_{VMI}^{sym} pour quantifier l'asymétrie en fonction du nombre total d'électrons.

Nous montrons dans la figure 5.17 que le fait de forcer l'antisymétrie haut/bas de ρ_{VMI}^{sym} et l'antisymétrie ρ_{VMI}^{anti} permet de s'affranchir efficacement des effets de phase absolue du champ (CEP pour Carrier-Envelop Phase, qui est la phase entre l'onde et la position entre l'enveloppe du champ). En effet, alors que ρ_{VMI}^{sym} est reportée en figure 5.17 (a), nous constatons que les distributions antisymétriques issues du calcul TDSE, et non retouchées par la procédure (5.13), dépendent de la CEP dans les figures 5.17 (b) et (c), où CEP = $\pi/2$ et π , respectivement. Corrigées selon (5.13), ces distributions présentent alors toutes le même profil quelle que soit la valeur de CEP considérée.

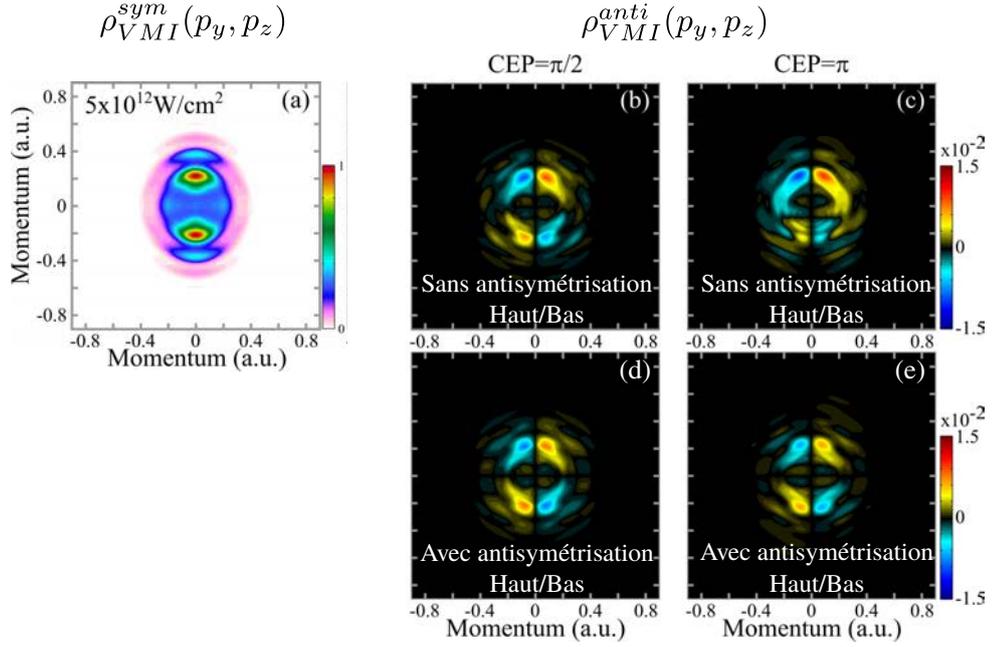


Figure 5.17 – Distributions de photoélectrons projetées sur l'écran VMI issues du calcul théorique. (a) Distribution symétrique $\rho_{VMI}^{sym}(p_y, p_z)$. Parties non-corrigées (b),(c) et corrigées (d), (e) par la procédure 5.13 pour diverses valeurs de CEP. Le champ bichromatique, défini en équation 5.13, correspond à une intensité fondamentale à 800 nm de $5 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, et $r = \sqrt{0.1}$ alors que $\varphi = 5\pi/4$ rad. La figure est extraite de [Rozen 19].

La partie asymétrique ρ_{VMI}^{anti} de la distribution de photoélectrons présente une légère asymétrie atteignant un maximum de 2% dans le cas où $\varphi = 5\pi/4$. Cette observation confirme l'existence de l'ESCARGOT : alors que le champ bichromatique présente des valeurs d'ellipticité et de chiralité nulles à l'échelle du cycle optique, il permet de révéler la nature chirale de la cible irradiée, prouvant ainsi à l'échelle intra-cycle la pertinence du concept de chiralité optique instantanée.

Nous avons vu en figure 5.15 que l'évolution de la chiralité instantanée dépend de la phase φ entre les deux couleurs. Nous nous attendons alors à ce que le signal ESCARGOT varie avec φ . Nous montrons en figure 5.18 l'évolution du signal ESCARGOT pour plusieurs φ . Nous notons que l'asymétrie, atteignant $\sim 1.5\%$, est visible pour toutes les phases et que son profil change très fortement en fonction de la phase. Le nombre de nœuds dans la distribution dépend en effet fortement de la phase φ où un changement brutal de la distribution angulaire apparaît entre π et $5\pi/4$. La variation de φ , modifiant la chiralité instantanée intra-cycle (figure 5.15), influe donc sur l'empreinte de la chiralité moléculaire intrinsèque à la cible. Dans un contexte de champ fort, elle influe significativement sur les trajectoires électroniques qui explorent le potentiel chiral.

II. 3. a Etude théorique perturbative menée par le groupe de Kassel

Durant la réalisation de notre étude, nous avons appris que l'équipe de Kassel avait effectué en parallèle une étude théorique de la photoionisation de molécules chirales par un champ bilinéaire bichromatique. Dans ces travaux, Demekhin *et al.* ont considéré l'ionisation résultante de l'interférence de chemins d'ionisation à un et deux photons, polarisés orthogonalement

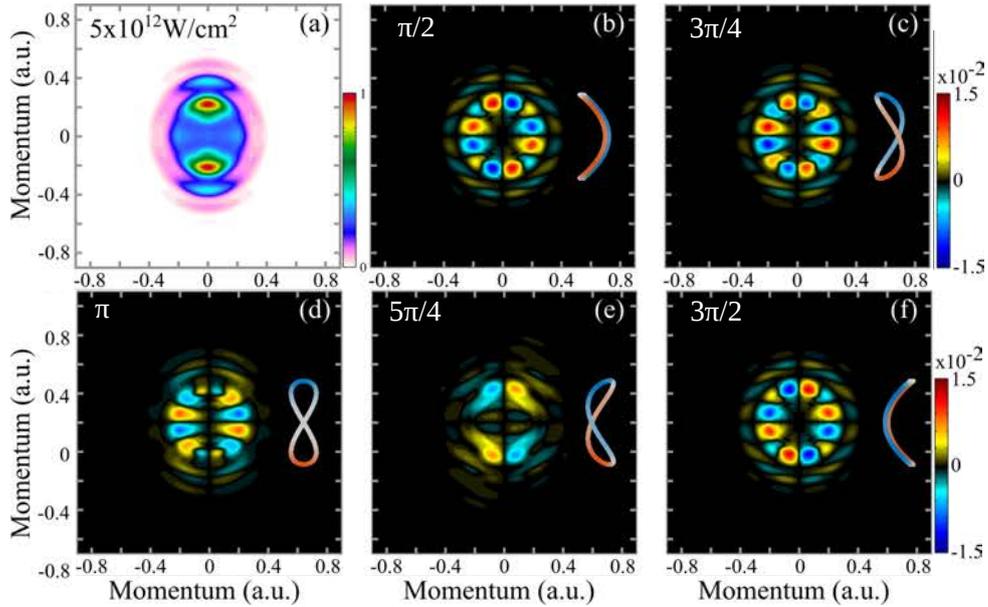


Figure 5.18 – Calculs TDSE sur la molécule chirale modèle par un champ composite bichromatique. (a) Projections dans le plan (y, z) de la partie symétrique du spectre de photoélectrons. (b)-(f) Parties antisymétriques dans ce même plan, en fonction de la phase relative φ entre les deux composantes de l'impulsion. Les conditions d'irradiations sont les mêmes que 5.17. La figure est extraite de [Rozen 19].

[Demekhin 18]. Ils ont observé une asymétrie avant/arrière dans la distribution de photoélectrons, qui présente une antisymétrie haut/bas, comme illustré en figure 5.19.

Ils ont également trouvé que cette asymétrie s'annulait lorsque la phase relative entre les deux composantes du champ électrique était 0, c'est-à-dire lorsque la forme temporelle du champ décrit un C et non un 8. Ils ont interprété cette propriété comme résultant du fait que les oscillations d'un champ en C vont dans le même sens dans les demi-espaces haut et bas, s'inversant totalement d'une demi période à la suivante, ne pouvant donc produire de réponse chirale nette. Un tel raisonnement omet la nature spécifique de la cible chirale. Nous avons en effet montré qu'en changeant de cibles (modèles) chirales, nous observons bien une annulation de l'antisymétrie d'éjection associée à l'interférence des chemins à un et deux photons, mais pas forcément pour $\varphi = 0$: cela dépend des phases des ondes partielles moléculaires inhérentes à chaque cible considérée.

Le schéma d'ionisation considéré par Demekhin *et al.*, proche du contrôle cohérent, est de plus différent de la situation que nous considérons, où nous ionisons les molécules par absorption d'au moins 3 photons à 400 nm ou 6 photons à 800 nm ; nous verrons que les conclusions tirées sont alors bien différentes, l'aspect dynamique jouant un rôle essentiel dans l'ionisation fortement multiphotonique.

II. 3. b Étude du signal ESCARGOT en fonction de l'intensité

Pour étudier systématiquement l'influence du régime d'ionisation sur le signal ESCARGOT, nous avons alors fait varier l'intensité dans notre modèle théorique et calculé le signal ESCARGOT pour chaque phase φ .

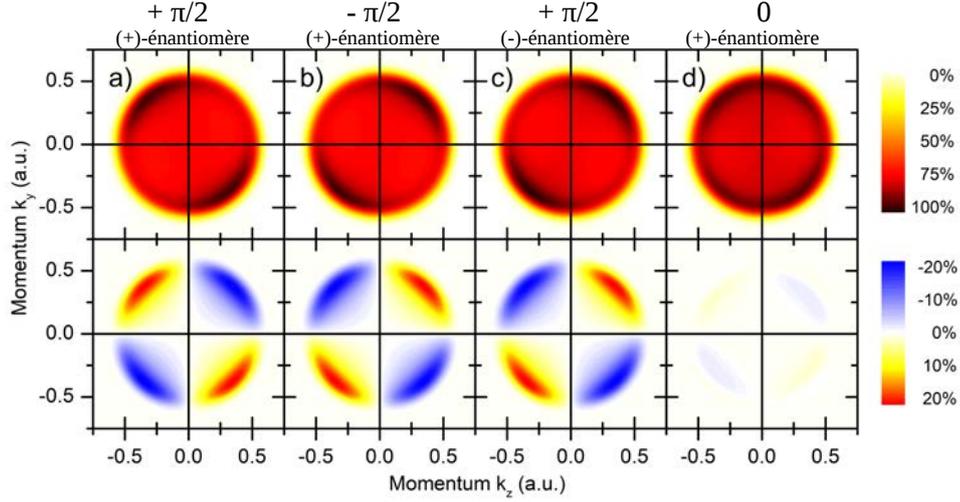


Figure 5.19 – Projections de la distribution angulaire de photoélectrons (en haut) et leurs PECD associés (en bas) pour différentes phases relatives de champ bichromatique et énantiomères d’une molécule modèle. (a) $\varphi = +\pi/2$, dans l’énantiomère (+), (b) $\varphi = -\pi/2$, dans l’énantiomère (+), (c) $\varphi = +\pi/2$, dans l’énantiomère (-) (d) $\varphi = 0$, dans l’énantiomère (+). La figure provient de l’article [Demekhin 18].

Les figures 5.20 (a,g,m) montrent $\rho_{VMI}^{sym}(p_y, p_z)$ pour différentes intensités laser à 800 nm : $I = 5 \times 10^{12}$, 2×10^{13} et 5×10^{13} W/cm². Nous observons une transition claire entre le régime multiphotonique de basse intensité, dans lequel seuls quelques pics de ionisation au-dessus du seuil (pics ATI) sont présents, et le régime de champ fort montrant de nombreux pics ATI et une concentration de la distribution angulaire de photoélectrons autour du plan de polarisation du laser.

Un signal ESCARGOT significatif se révèle pour *tous* les délais entre les deux couleurs et pour *tous* les régimes d’ionisation. En régime multiphotonique, le signal ESCARGOT est très structuré angulairement avec de rapides changements de signe. C’est la signature d’un grand nombre de photons absorbés pour ioniser la molécule, qui augmente le degré maximal de polynômes de Legendre décomposant la section efficace d’ionisation et l’asymétrie associée (voir équation (1.30)). Cet effet est déjà connu dans l’ionisation multiphotonique par une lumière polarisée circulairement [Beaulieu 16a, Lux 12]. L’asymétrie atteint $\sim 1.5\%$, ce qui est plus faible que le PECD conventionnel obtenu avec une lumière monochromatique de polarisation circulaire.

Lorsque nous augmentons l’intensité laser, nous entrons dans le régime de champ fort où le signal ESCARGOT décroît à $\sim 0.5\%$, et se concentre angulairement autour du plan de polarisation de la lumière. Ce comportement apparaît aussi dans la distribution globale de photoélectrons où des traces de structures angulaires, constituant les pics d’ATI, sont toujours visibles. Ces structures sont néanmoins plus visibles dans le signal ESCARGOT où l’asymétrie change de signe le long des anneaux associés aux électrons de faible énergie. L’amplitude et la dépendance angulaire de l’asymétrie le long des anneaux dépendent du délai entre les deux couleurs, ce qui souligne un fort couplage entre les dynamiques d’ionisation par le champ et le potentiel chiral de la molécule. Modifier la phase φ , revient à changer la chiralité instantanée du champ ainsi qu’à modifier la trajectoire de l’électron qui explore alors différentes parties du potentiel chiral moléculaire.

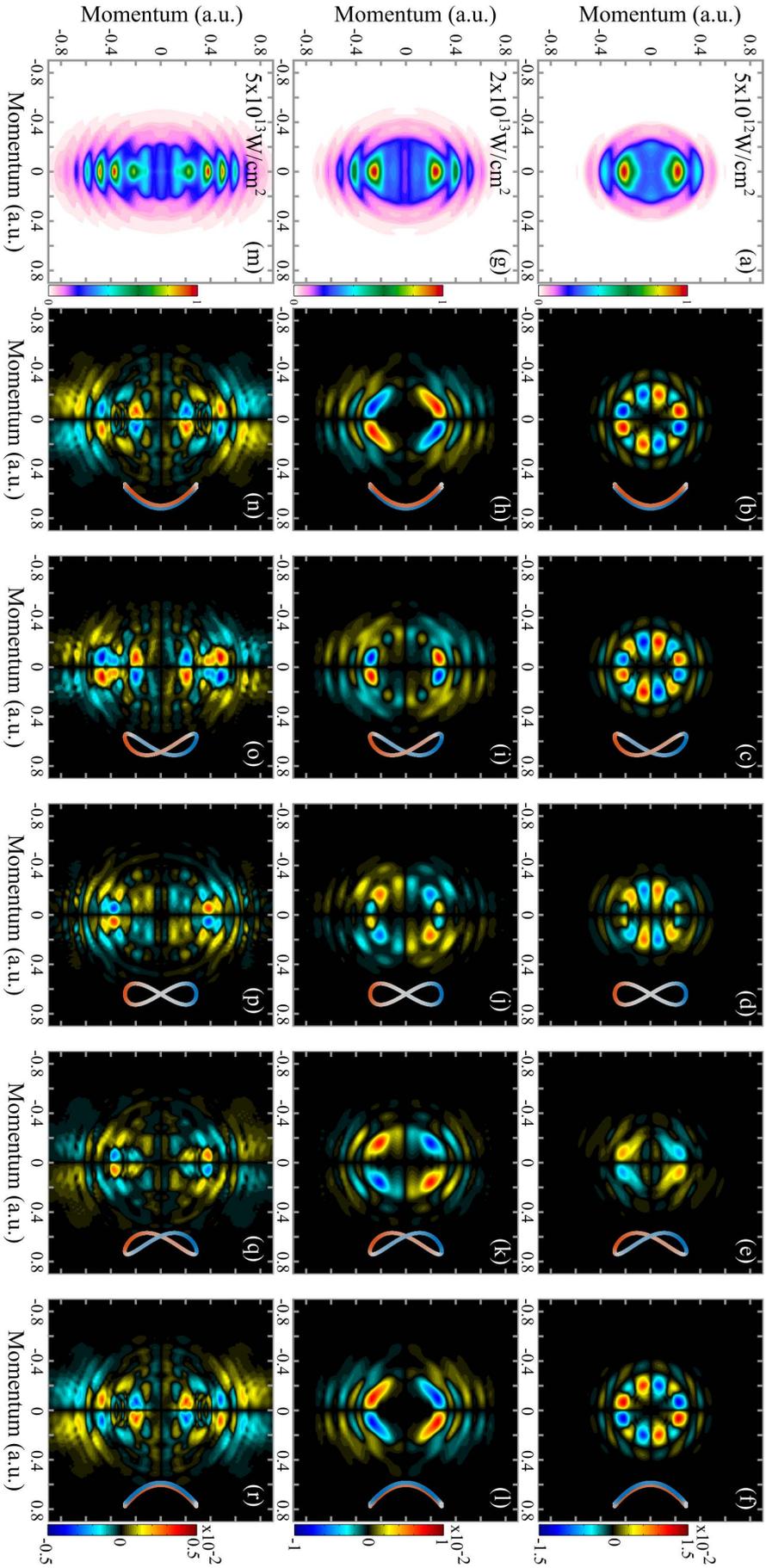


Figure 5.20 – Calculs TDSE sur la molécule chirale modèle par un champ composite bichromatique. (a,g,m) Projections dans le plan (y, z) de la partie symétrique du spectre de photoélectron, à $I = 5 \times 10^{12}$ (a) 2×10^{13} (g) et 5×10^{13} W/cm^2 (m). (b-f), (h-l), (n-r) Projections du signal ESCARGOT, défini comme la partie antisymétrique de la distribution des photoélectron par rapport à l'axe de propagation z de la lumière et par rapport à l'axe de polarisation du laser fondamental y . La phase relative entre les deux composantes du laser sont, de droite à gauche, $\varphi = 0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/4$ et π . La forme du champ bichromatique, dépendante de φ est montrée à côté de chaque image avec un code couleur dépendant de la chiralité instantanée (voir 5.15). La figure est extraite de [Rozen 19].

La structure du signal ESCARGOT se simplifie pour des énergies de photoélectrons plus élevées, où les pics ATI présentent une asymétrie relativement faible. Cette faible dépendance de l'asymétrie en fonction φ peut s'expliquer par le fait que les électrons de haute énergie sont éjectés rapidement et passent peu de temps dans le potentiel chiral.

Un aspect remarquable de ces résultats est que nous observons un signal ESCARGOT significatif pour toutes les formes de champ électrique, même avec la forme de champ en C, et dans tous les régimes d'ionisation étudiés. Ceci peut sembler a priori contre-intuitif, puisque le champ en C ne présente pas de direction préférentielle de rotation dans les hémisphères haut et bas [Demekhin 18]. Rappelons que Demekhin *et al.* n'ont observé aucune asymétrie en utilisant un champ en C dans le régime d'ionisation perturbatif. Outre la spécificité de leur modèle chiral, une différence fondamentale vient du caractère dynamique du processus d'ionisation que nous considérons. Dans l'ionisation à 1 photon, le processus peut être considéré comme continu dans le temps. En revanche, en ionisation multiphotonique ou en champ fort, l'ionisation est confinée temporellement autour des maxima du champ électrique. L'ionisation doit donc être traitée comme un phénomène dynamique ayant une évolution rapide le long du cycle optique.

Dans le cas limite de champ fort, dans lequel on peut négliger l'influence du potentiel ionique sur la dynamique électronique, l'impulsion finale de l'électron est dictée par la valeur du potentiel vecteur à l'instant de son ionisation. Si le champ électrique en C a une rotation de même sens dans les parties inférieure et supérieure, le potentiel vecteur – qui est sa dérivée temporelle – dessine un 8 ayant un sens de rotation opposé en haut et en bas, et permettant donc des réponses chirales opposées dans la distribution de photoélectrons. Nos résultats indiquent toutefois aussi qu'aux intensités laser plus basses, les dynamiques d'ionisation restent sensibles à l'évolution temporelle du champ électrique, puisque nous observons un signal ESCARGOT, certes différent mais présent pour toutes les formes de champ. La grande sensibilité du signal ESCARGOT à l'évolution du champ électrique est notamment illustrée par la grande différence entre les signaux obtenus pour des formes pourtant proches à $\varphi = \pi/4$ et $\varphi = 3\pi/4$. Dans ces deux configurations de champs, le champ électrique a une forme géométrique très proche mais mène à des cartes d'asymétrie très différentes avec la disparation et l'apparition de lobes associés photoélectrons de basse énergie.

II. 4 Résultats expérimentaux

Nous présentons maintenant l'étude expérimentale que nous avons menée. Nous avons utilisé le laser BlastBeat décrit précédemment, qui nous permet d'obtenir un excellent rapport signal sur bruit et de détecter des signaux faibles. Pour construire le champ bichromatique et ajuster précisément la phase entre les deux, nous avons construit un nouvel interféromètre 1030 nm/515 nm, qui est conceptuellement très proche de celui à 800 nm/400 nm utilisé pour les expériences de mesures de délais d'ionisation chirale à l'échelle attoseconde.

II. 4. a Montage expérimental

L'interféromètre permettant de contrôler le champ bilinéaire bichromatique est présenté en figure 5.21. Le faisceau incident ayant une puissance moyenne de 50W, des précautions ont

été prises pour minimiser les instabilités interférométriques induites par les effets thermiques. Des montures de miroir compactes et sans réglages sont utilisées pour la plupart des optiques. Les quelques miroirs réglables sont installés dans des montures constituées d'un alliage de deux métaux présentant des coefficients de dilatation thermiques opposés, ce qui minimise leur déformation lorsqu'elles s'échauffent.

En entrée d'interféromètre, le faisceau est divisé en deux bras. Une lame séparatrice polarisante (HT-p/HR-s) associée à une lame demi-onde permet d'ajuster le rapport de puissance injectée dans les deux bras. Un premier bras est doublé en fréquence dans un cristal BBO de type I d'un mm d'épaisseur pour produire le 515 nm. Nous tournons ensuite l'axe de polarisation du 515 nm avec une lame demi-onde pour que sa polarisation soit horizontale. Le second bras de l'interféromètre reste à 1030 nm, et est polarisé verticalement. Le délai est ajusté grossièrement par une ligne à retard manuelle. Le délai fin est assuré par une paire de lames en coin (wedges) en SiO₂ d'angle au sommet de $\beta \sim 2.9^\circ$. Deux positions de cette paire de lames sont possibles :

- les lames sont placés après la recombinaison. La variation du délai est alors due à la dispersion différente du 515 nm et du 1030 nm dans ces lames. Une translation t donne une différence de chemin de $\delta = \beta t(n_{g,515} - n_{g,1030})$, où $n_{g,515} = 1.4877$ est l'indice de groupe à 515 nm dans la SiO₂ et $n_{g,1030} = 1.4627$ est l'indice de groupe à 1030 nm dans le même matériau. Ainsi, une translation de 0.89 mm donne une différence de délai d'un cycle optique à 1030 nm. Avec une précision sur la platine de l'ordre de 1 μm , cette configuration permet de faire des pas de délai d'une grande précision, de l'ordre d'un millième du cycle optique à 1030 nm, *i.e.* ~ 3 as.
- les lames sont placées uniquement dans un des bras. Pour des questions d'encombrement, elles sont placées sur le bras du 1030 nm. La variation du délai est due à la différence de dispersion entre le 1030 nm dans les lames et dans l'air où l'indice est quasi 1, ce qui nous mène à $\delta = \beta t(n_{g,1030} - 1)$. Ainsi, une translation de 0.048 mm donne une différence de délai d'un cycle optique à 1030 nm. Cette configuration nous permet donc de scanner une grande plage de délais rapidement, d'enregistrer un grand nombre d'oscillations et de s'affranchir des dérives lentes.

Nous avons utilisé la deuxième configuration dans notre expérience car elle permettait des mesures très rapides. Malgré toutes les précautions prises, nous avons remarqué que des dérives lentes de la phase relative entre les deux bras de l'interféromètre existaient, notamment provoqué par la thermique dans chacun des bras. Nous avons donc procédé à une acquisition en continu, suivant un principe proche de celui de la détection synchrone présenté pour les mesures rapides d'excès énantiomérique. Nous déplaçons la platine de translation à vitesse constante (0.016 mm/s), et enregistrons toutes les 50 ms une image, pour un total de 4000 images par scan. Nous balayons ainsi plus de 60 cycles optiques du 1030 nm avec une soixantaine de points par cycle. Le signal oscillant à la période du 515 nm, l'analyse du signal obtenu est faite de façon analogue à notre traitement du signal de c-PEELD, où on reconstruit le signal sur une période de rotation de la lame $\lambda/4$ par transformée de Fourier. Nous détaillons l'analyse de cette méthode dans la section suivante.

Pour focaliser le faisceau dans le spectromètre VMI, nous avons utilisé un système de deux

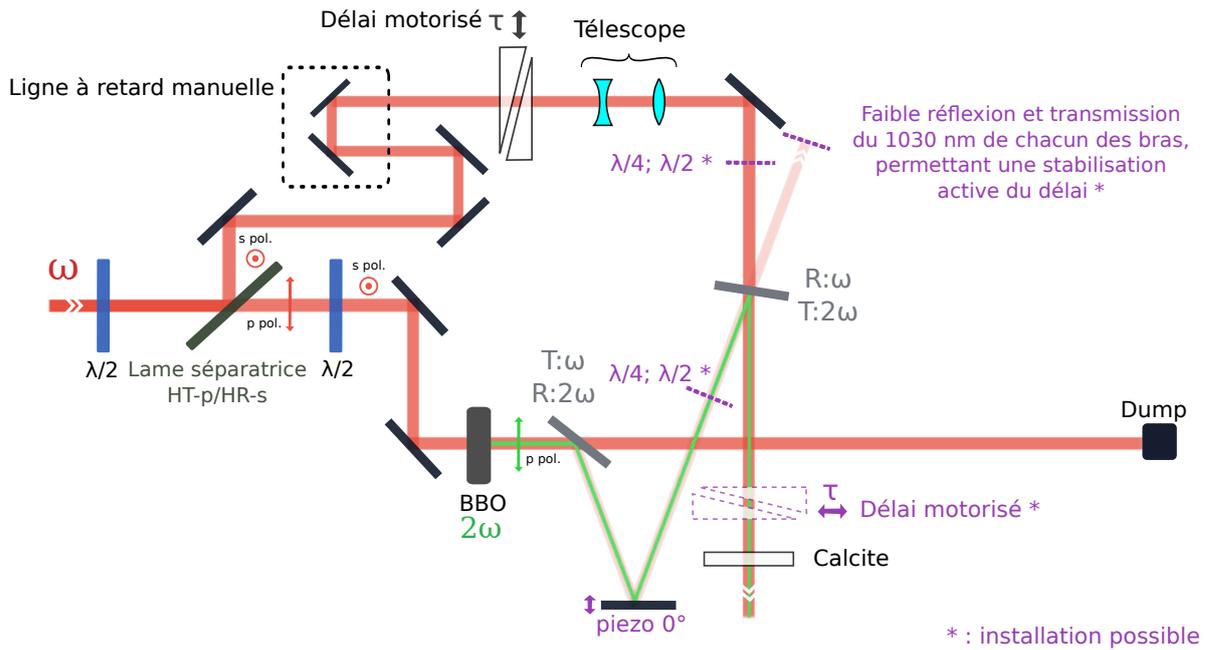


Figure 5.21 – Interféromètre bichromatique 1030 nm / 515 nm. La description de l'interféromètre est dans le manuscrit. Les éléments en violet sont des options que nous avons utilisées pour d'autres expériences. Cet interféromètre est donc adaptable pour des situations nécessitant par exemple d'utiliser des impulsions circulaires pour le fondamental ou la seconde harmonique. Une stabilisation active du délai est possible, grâce à l'observation des franges d'interférences issues des fuites du faisceau à 1030 nm. Dans ce cas, nous avons dû aussi stabiliser passivement l'interféromètre en le mettant sur des pieds avec des ressorts jouant le rôle d'amortisseur.

lentilles $-150 \text{ mm} / 150 \text{ mm}$ espacées de 150 mm (configuration $2f-2f$), permettant de réaliser une lentille équivalente de 300 mm avec une ouverture numérique équivalente d'une lentille de 150 mm . La taille du foyer est ainsi diminuée d'un facteur 2 et l'intensité augmentée d'un facteur 4 par rapport au cas d'une lentille de focale 300 mm . Nous avons aussi installé un télescope dans le bras du 1030 nm légèrement convergent pour compenser les aberrations chromatiques des lentilles de focalisation. De plus, notre signal ESCARGOT possède les bonnes symétries (antisymétrie avant/arrière et haut/bas) si les champs électriques du 1030 nm et du 515 nm sont parfaitement orthogonaux. Nous avons donc inséré une lame de calcite biréfringente d'un mm d'épaisseur, parfaitement orientée dans le plan (x, y) . La lame de calcite biréfringente permet de nettoyer l'état de polarisation, de sorte que la composante principale du 1030 nm soit parfaitement selon l'axe y , tandis que les impuretés selon x d'intensité faible seront retardées, et n'interféreront pas avec le signal. La lame de calcite purifie de la même façon l'état de polarisation du 515 nm selon x .

Nous sommes capables d'ajuster la superposition spatiale du 1030 nm et 515 nm selon les trois dimensions (x, y, z) en renvoyant une faible partie du faisceau focalisé par une lame en coin sur une caméra CCD. L'ajustement du foyer selon la direction de propagation de la lumière z se fait en ajustant l'écartement du télescope dans le bras du 1030 nm pour rendre le faisceau légèrement convergent. Cette observation des foyers nous permet d'ailleurs aussi de mesurer les

tâches focales des faisceaux et de déterminer leurs intensités respectives.

Dans l'étude qui suit, nous ajustons la puissance du bras à 515 nm à 2 W au taux de répétition de 750 kHz, et celle à 1030 nm est choisie de telle sorte que le rapport d'intensité soit de $I_{2\omega}/I_{\omega} = 0.1$ pour garder un rapport de champ $r = \sqrt{0.1}$.

La configuration du VMI ainsi que l'acquisition de la distribution spatiale du spectre de photoélectrons est rigoureusement la même que celle décrite dans la section précédente traitant du dichroïsme elliptique de photoélectrons.

Méthode d'analyse par transformée de Fourier La réponse chirale dans la photoionisation apparaît comme une asymétrie avant/arrière de la distribution spatiale des photoélectrons. Cette partie asymétrique est faible (typiquement moins de 1 %) et sa détection est donc ardue. En effet, les distributions angulaires ne sont jamais parfaitement symétriques avant/arrière même en utilisant des cibles achirales, en raison des imperfections dans l'imagerie du spectromètre VMI. Dans les expériences de PECD conventionnel, ce problème se résout facilement en faisant une mesure différentielle, *i.e.* en soustrayant les distributions d'électrons produites par des rayonnements polarisés gauche et droite, respectivement. Ce n'est malheureusement pas possible dans notre cas, de par la structure complexe de notre champ électrique. La procédure de mesure à la volée des spectres de photoélectrons, basée sur un scan continu du délai, permet de résoudre cette difficulté.

En effet, lorsque nous scannons le délai entre les deux couleurs, le signal de photoélectrons oscille. D'un côté, ceci est dû au fait que des changements de la forme du champ modifient la probabilité d'ionisation. Nous avons observé que le signal total maximise lorsque le champ a une amplitude maximale et qu'il a une forme de C ($\varphi = 0[\pi]$). Le signal oscille donc à 4ω en fonction du délai, où 2ω est la pulsation lié à l'oscillation du 515 nm. Ceci apparaît clairement dans les figures 5.22 (a,b) qui montrent l'évolution temporelle du signal total pour une mesure typique dans la (+)-fenchone, et sa transformée de Fourier. La phase de l'oscillation du pic à 4ω donne ainsi une calibration de la phase relative des deux couleurs, modulo π . Cette référence nous informe quand le champ a une forme de C. Cela signifie que nous avons accès à la forme du champ électrique mais pas à son sens de rotation.

En analysant par transformée de Fourier chaque pixel du détecteur plutôt que le signal total, des modulations plus lentes apparaissent, à la fréquence 2ω . La figure 5.22(d) montre par exemple le spectre d'un quadrant du détecteur (quadrant supérieur-avant). La composante à 2ω est sensible à la direction de rotation du champ électrique, et est donc le signal sensible à la chiralité. Nous antisymétrisons par rapport à la direction avant/arrière du laser les images brutes de photoélectrons, appliquons une transformée de Fourier à chaque pixel, et sélectionnons la composante oscillant à 2ω dans le domaine fréquentiel. L'évolution temporelle de la contribution antisymétrique est reconstruite à partir de l'amplitude et de la phase extraite de l'analyse de Fourier. Cette analyse permet de condenser l'ensemble des oscillations du signal en une oscillation moyenne; elle est très similaire à l'analyse du signal c-PEELD reconstruit sur une période de rotation de la lame $\lambda/4$, présenté dans le chapitre 3.

Le résultat de cette procédure dans un régime de basse intensité est montré en figure 5.23. Le signal ESCARGOT montre une bonne antisymétrie haut/bas, confirmant que les électrons

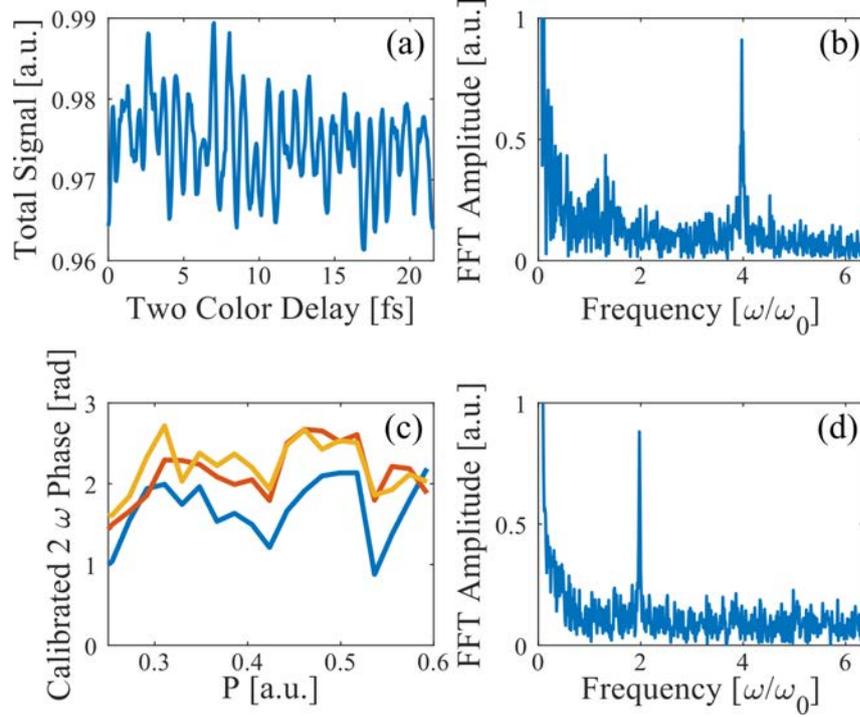


Figure 5.22 – Calibration de la phase entre les deux couleurs en utilisant les oscillations à 4ω . (a) Signal total de photoélectrons dans un scan typique de (+)-fenchone en fonction du délai, normalisé au signal maximum dans le scan. (b) Amplitude de la transformée de Fourier du signal (a), en unité de la fréquence fondamentale $\omega_0=291$ THz, la fréquence du 1030 nm montrant une composante claire à la fréquence 4ω . (c) Phase du signal antisymétrique en fonction du moment P , pour les trois scans de la (+)-fenchone. Les phases sont extraites en moyennant tous les pixels ayant le même moment final dans un quadrant du détecteur, pour chaque image du scan, et en calculant la transformée de Fourier de l'évolution temporelle de ce signal moyenné. Ensuite la phase à 2ω de l'oscillation est extraite et calibrée en fonction de la phase à 4ω du signal total. La calibration est testée seulement pour des moments supérieurs à 0.25[u.a.] puisque pour des valeurs plus faibles, le signal asymétrique change rapidement de signe sur le quadrant. (d) Un exemple de transformée de Fourier du signal antisymétrique pour des moments de 0.4 [u.a.]. La figure est extraite de [Rozen 19].

qui sont arrivés dans les parties supérieure et inférieure du détecteur ont expérimenté des chiralités optiques opposées. L'antisymétrie haut/bas n'est pas parfaite, en raison de défauts dans l'imagerie du spectromètre VMI. Afin d'éliminer ces artefacts nous forçons l'antisymétrie de ρ_{VMI}^{anti} selon (5.13). Cette procédure d'antisymétrisation est donc en fait exactement la même que celle montrée dans la partie théorique en figure 5.17.

Vérification de la sensibilité à la chiralité La procédure habituelle pour vérifier la sensibilité à la chiralité d'un signal chiroptique consiste à comparer les signaux obtenus dans des énantiomères opposés. Cependant, comme nous l'avons expliqué ci-dessus, notre dispositif expérimental ne nous permet pas de déterminer la phase absolue entre les deux composantes du champ bilinéaire bichromatique à mieux que π près. De plus, les effets thermiques dans l'interféromètre induisent des dérives de cette phase, et ne permettent donc pas de comparer deux mesures successives sans recalibration. Afin de remédier à ce problème, nous avons effectué des mesures ESCARGOT dans un mélange racémique de fenchone. Ce mélange est produit en mélangeant 55% de (-)-fenchone ayant un excès énantiomérique (ee) de 82%, et avec 45% de (+)-fenchone

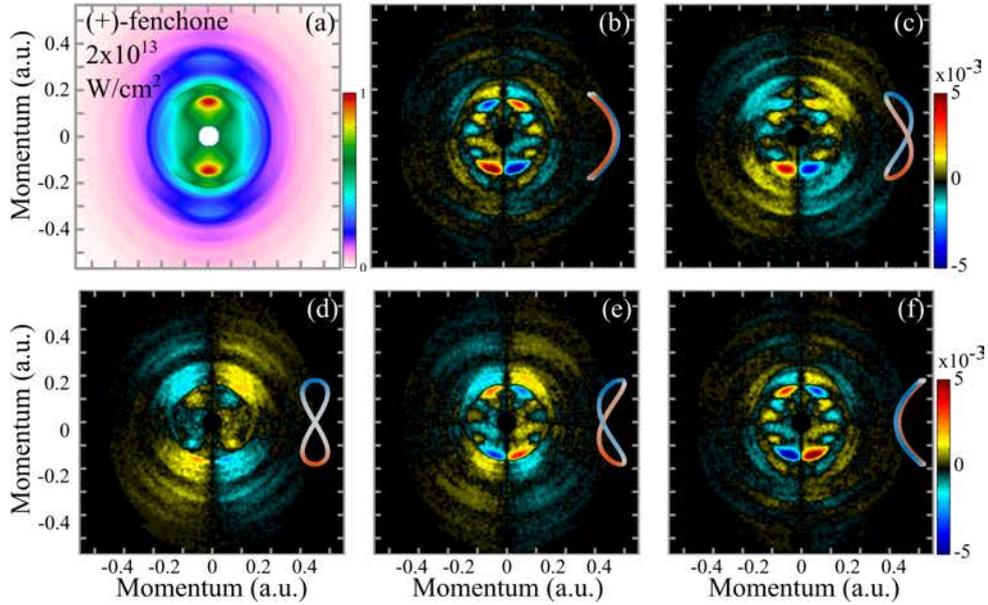


Figure 5.23 – Données expérimentales sans antisymétrisation haut/bas. (a) Projection normalisée dans le plan (y, z) de la distribution angulaire de photoélectrons relative à la (+)-fenchone avec un champ fondamental d'intensité $2 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$. (b-f) Évolution du signal ESCARGOT en fonction de la phase relative φ entre les deux couleurs. La forme du champ bichromatique, où l'échelle des couleurs correspond à la chiralité instantanée, est montrée à côté de chaque image. Le signal ESCARGOT est normalisé au maximum du spectre de photoélectrons (a). La figure est extraite de [Rozen 19].

ayant un ee de 100% La figure 5.24 montre une comparaison entre le signal ESCARGOT produit dans la (+)-fenchone et le mélange racémique. À basse intensité, le signal ESCARGOT disparaît complètement dans le racémique, tandis qu'il est largement visible dans le composé énantiopur. Ceci confirme la sensibilité à la chiralité de notre expérience. À plus haute intensité, quelques structures non-nulles restent visibles dans le signal ESCARGOT associé au mélange racémique. Il existe donc des artefacts résiduels dans l'expérience à haute intensité, même après les procédures d'antisymétrisation. Ces artefacts peuvent être causés par l'augmentation du volume dans lequel les photoélectrons sont produits à haute intensité, qui induit des imperfections dans l'imagerie du VMI. Nous pouvons tout de même affirmer que la majorité du signal détecté dans la fenchone énantiopure provient bien de la réponse chirale, qui disparaît dans le mélange racémique.

Résultats en fonction de l'intensité De façon similaire à l'étude théorique, nous étudions le signal ESCARGOT en fonction du régime d'ionisation.

Nos mesures montrent qu'un signal ESCARGOT significatif existe pour toutes les phases relatives φ entre les deux composantes du champ, mais aussi dans tous les régimes d'ionisation, comme prédit par les calculs. En particulier, nous confirmons que le champ électrique en forme de C peut produire une asymétrie avant/arrière et haut/bas dans la distribution de photoélectrons.

En regardant plus en détail la mesure de (+)-fenchone en régime multiphotonique, (5.25 (b-f), nous pouvons observer des structures très piquées pour les moments faibles - jusqu'à 0.2 u.a. - et un signal devenant plus uniforme aux plus hautes énergies. Dans la région des faibles

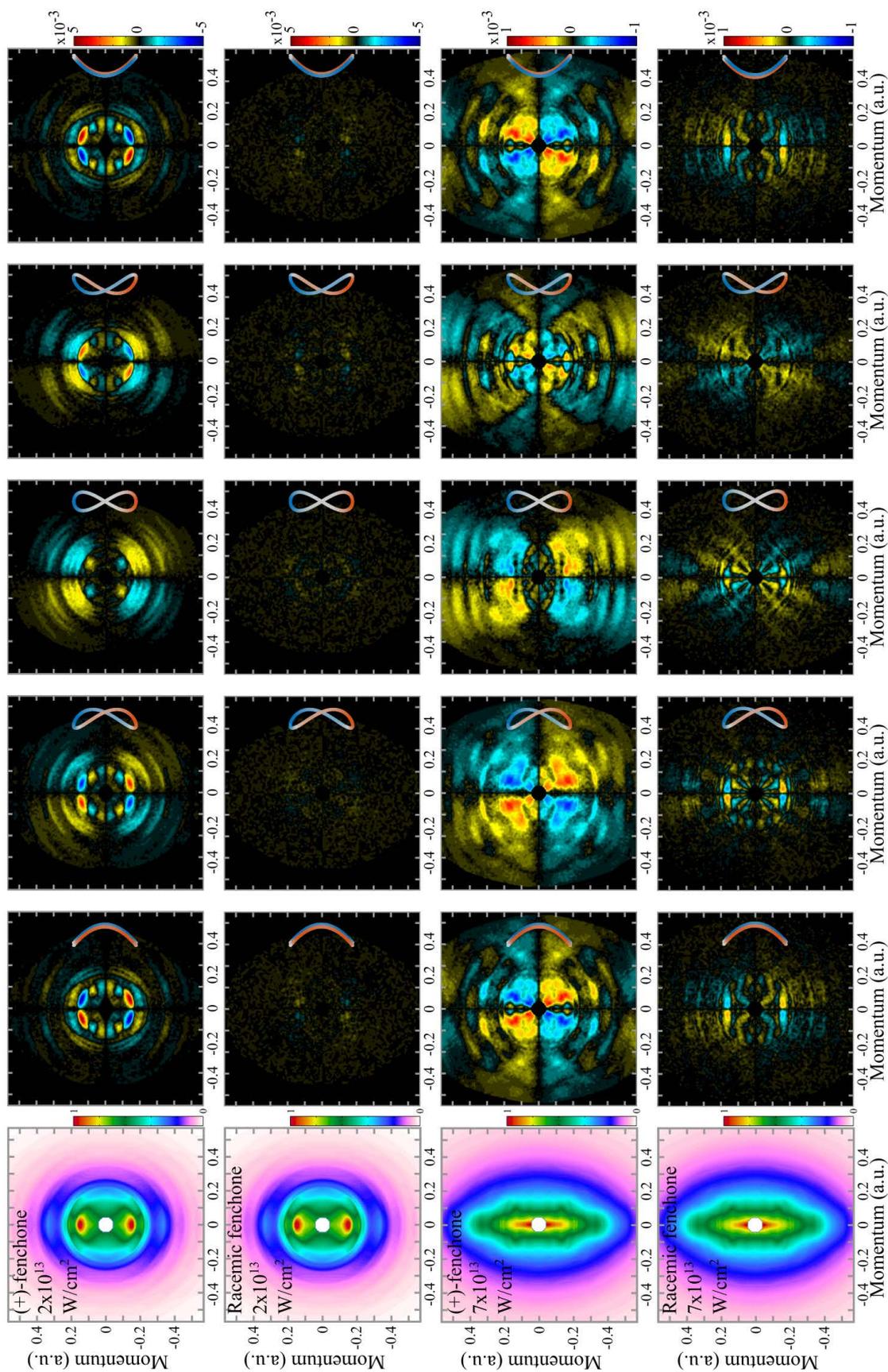


Figure 5.24 – Comparaison du signal ESCARGOT obtenu dans la (+)-fenchone (première et troisième lignes) et dans un mélange racémique (deuxième et quatrième lignes), à $2 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ et $7 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ d'intensité pour la composante fondamentale. La figure est extraite de [Rozen 19].

moments, le signal ESCARGOT maximise à $\sim (0.5 \pm 0.1)\%$ quand $\varphi = 0$ (champ en forme de C), et est minimum quand $\varphi = \pi/2$ (champ en forme de 8). Nous estimons les barres d'erreur en analysant un scan de 270 fs en 10 sous-scans de 27 fs, et calculons l'intervalle de confiance à 95 % par une analyse statistique du résultat. La situation est différente dans les parties des moments élevées où le signal ESCARGOT est très faible dans le cas du champ en C. Nous observons aussi une différence notable entre les asymétries mesurées à $\varphi = \pi/4$ et $3\pi/4$, qui a déjà été observée dans les calculs théoriques. Ce résultat est assez surprenant vu la ressemblance entre les champs, à la valeur de $C(t)$ près. Ces résultats démontrent alors que la valeur instantannée de $C(t)$ joue un rôle important dans ce processus de photoionisation, démontrant que l'ionisation se fait sur une durée extrêmement brève, inférieure au cycle optique.

En allant vers le régime en champ fort (figure 5.25 (h-l)), les structures aux faibles moments disparaissent, rendant le signal ESCARGOT plus uniforme. Il atteint aussi des valeurs plus basses, avec un maximum d'environ $(0.10 \pm 0.03)\%$. Cette décroissance est due à la plus faible influence du potentiel chiral en champ fort. Dans ce régime, les trajectoires électroniques sont dominées par l'effet du champ laser, et l'influence relative du potentiel chiral devient plus faible, comme dans les expériences de PECD standard [Beaulieu 16b].

Sensibilité isomérique de l'ESCARGOT Les résultats expérimentaux dans la fenchone présentent un remarquable accord qualitatif avec les simulations TDSE. Ceci est a priori surprenant vu la différence de structure moléculaire (fenchone *vs* molécule modèle à 4 centres), de longueur d'onde (1030 nm *vs* 800 nm) et de durée d'impulsion (130 fs *vs* 4 cycles optiques). La forme des signaux d'ESCARGOT est-elle universelle, et peu sensible à ces grandeurs? En répétant ces mesures dans une autre molécule chirale (le camphre, un isomère de la fenchone), nous observons que cet accord est en fait une simple coïncidence. Les structures caractéristiques très piquées dans la partie de faible moment ne sont plus présentes dans le camphre (figure 5.25 (m-r)), et l'asymétrie générale ne maximise plus pour un champ en forme de C, mais pour une configuration intermédiaire. Cette sensibilité au potentiel de la molécule reflète l'origine physique du processus ESCARGOT – la diffusion de l'électron guidé par le champ laser instantané à travers le potentiel chiral de la molécule.

Conclusion sur les observations expérimentales Nous avons démontré qu'une réponse asymétrique sensible à la chiralité était produite lors de l'interaction d'un champ laser bilinéaire bichromatique avec une molécule chirale. Le signal ESCARGOT résultant dépend très fortement non seulement de l'intensité laser et de la phase relative entre les deux couleurs, mais aussi de la molécule étudiée. L'existence de signaux ESCARGOT non nuls indique que l'effet de la chiralité est confinée temporellement lors de l'éjection des électrons. En effet, si les électrons accumulaient la réponse chirale sur un cycle optique complet, elle pourrait s'annuler puisque le champ électrique s'inverse tous les demi-cycles optiques. Afin d'estimer les temps caractéristiques d'éjection des électrons, nous effectuons dans la partie suivante une étude classique de leurs trajectoires.

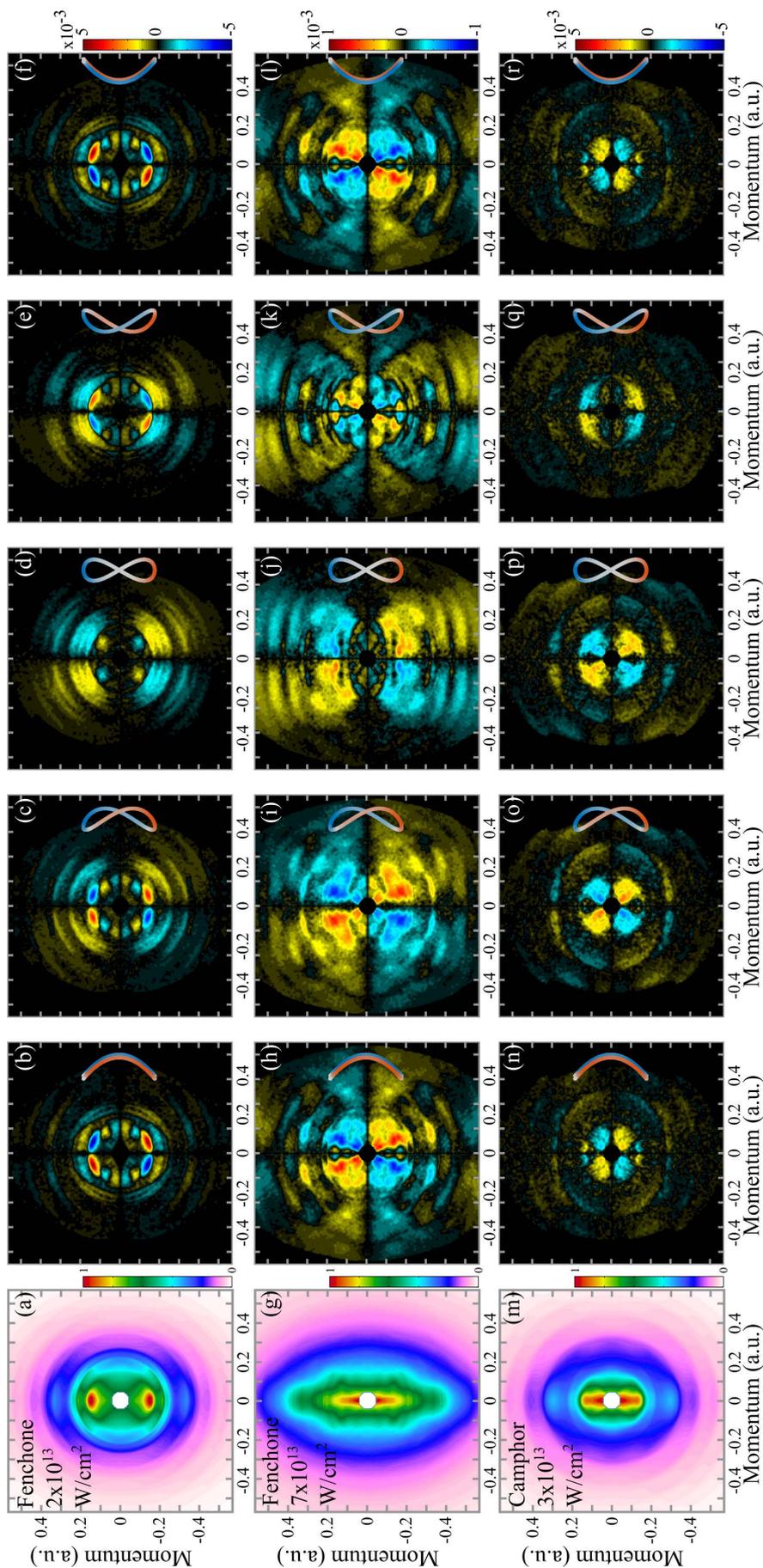


Figure 5.25 – Données expérimentales. (a,g,m) Projections normalisées dans le plan (y, z) de la distribution angulaire de photoélectrons pour (a) (+)-fenchone avec une intensité pour le fondamental de $2 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ et (m) (+)-camphre à $3 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$. Évolution du signal ESCARGOT en fonction de la phase relative φ entre les deux composantes du champ (de gauche à droite, $\varphi = 0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/4$ et π). La forme du champ bichromatique, où l'échelle des couleurs correspond à la chiralité instantanée, est montrée à côté de chaque image. Le signal ESCARGOT est normalisé au maximum du spectre de photoélectron en (a,g,m). Les données sont présentées après une antisymétrisation forcée haut/bas. La figure est extraite de [Rozen 19].

II. 5 Interprétation semi-classique

Pour avoir une image plus intuitive des dynamiques de photoionisation sous-jacentes au signal ESCARGOT, nous étudions le cas où le laser est suffisamment intense pour dominer la dynamique électronique. Il est alors possible de réaliser des calculs classiques dans l'approximation du champ fort. Ces calculs n'incluent aucun potentiel moléculaire, et sont donc très qualitatifs. Les électrons sont initialement placés à l'origine avec une vitesse nulle. Les électrons sont ainsi considérés comme libérés du potentiel ionique dont l'influence est négligée. Ils sont ensuite accélérés par le champ laser bilinéaire bichromatique, et leur mouvement peut être calculé en résolvant les équations de Newton. Nous obtenons ainsi des trajectoires électroniques dans le plan (x, y) . L'énergie cinétique finale des électrons dépend de l'instant auquel ils ont été placés dans le champ laser, *i.e.* de l'instant d'ionisation. La figure 5.26 (a) montre que les électrons nés à proximité des maxima du champ électrique finissent à une faible énergie, tandis que ceux nés proches des zéros du champ finissent avec une plus grande énergie cinétique.

L'influence de la chiralité moléculaire sur les trajectoires des électrons est négligée dans ce calcul. On s'attend à ce que dans le plan (x, y) cette influence ne soit que perturbative, en comparaison de l'effet du champ fort. En revanche, le potentiel moléculaire chiral joue un rôle prépondérant selon la direction de propagation du laser (z), puisqu'il donne naissance au signal chiral longitudinal. Pour estimer l'influence de la chiralité instantanée du champ lors de l'éjection de l'électron dans le cadre ESCARGOT, il est nécessaire d'estimer le temps passé par l'électron à proximité du coeur ionique. Nous estimons que l'influence du potentiel chiral s'étend jusqu'à une distance ~ 1 nm autour de l'origine, et souhaitons donc étudier la dynamique des électrons dans cette zone.

Les figures 5.26 (b-c) montrent quelques trajectoires électroniques typiques, pour deux formes du champ électrique. Les trajectoires sont très similaires parce qu'elles sont guidées par la forte composante fondamentale $E_0 \cos(\omega t)\hat{y}$ du champ électrique total. Cependant, la chiralité instantanée ressentie par les électrons, représentée par une palette des couleurs allant du bleu $C = -1$ au rouge $C = 1$, dépend très fortement de la forme du champ. Lorsque le champ a une forme en 8 ($\varphi = \pi/2$), comme c'est le cas dans la figure 5.15(b), l'électron 1, né à $t = 0.2 T_0$ (avec $T_0 = 3.44$ fs, période du champ à 1030 nm), subi une chiralité optique quasi-nulle sur un très bref laps de temps, puis une chiralité négative de $0.25 T_0$ à $0.65 T_0$. Dans la zone d'influence du potentiel moléculaire (~ 1 nm), l'électron 1 a donc majoritairement subi une chiralité optique négative.

L'électron 2, né à $t = 0.3 T_0$, voit lui une chiralité négative tout le long de sa trajectoire durant le premier nanomètre. Il termine du même côté que l'électron 1 ($y < 0$) et avec la même énergie cinétique. Ainsi, alors que ces électrons n'ont pas vécu exactement la même chiralité optique et les mêmes dynamiques d'ionisation dans le champ bichromatique, ils ont ressenti un champ électrique de même hélicité intra-cycle et leur asymétrie avant/arrière s'additionne.

Les électrons 4 et 5, nés un demi-cycle plus tard, ont un comportement symétrique : ils finissent sur la partie supérieure du détecteur et ont été essentiellement sujets à une chiralité optique positive.

Ainsi les paires d'électrons (1 et 2) et (4 et 5) vont dans des parties différentes du détecteur

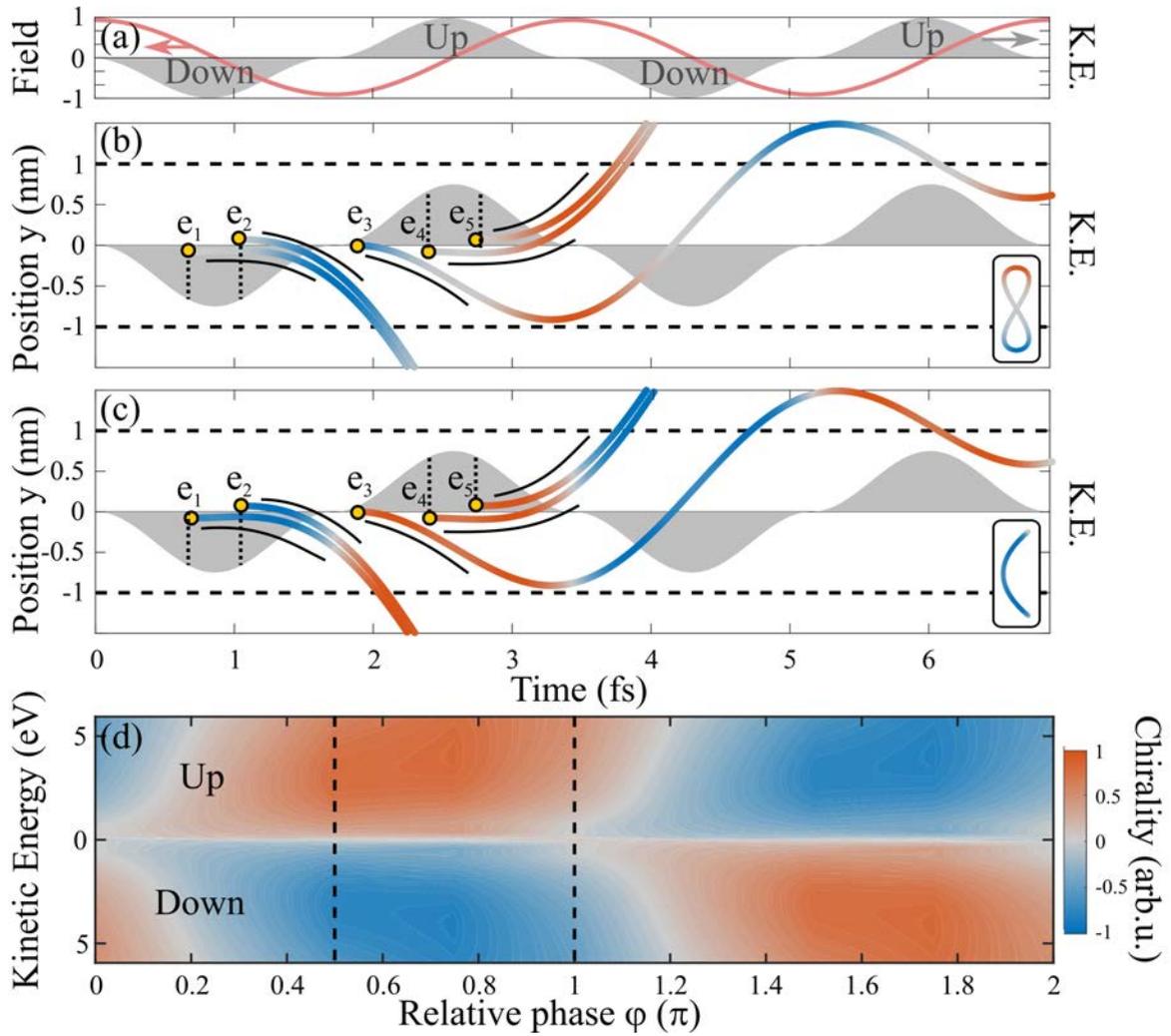


Figure 5.26 – Contrôle de la chiralité instantanée sur des durées inférieures au cycle optique. (a) Oscillation du champ électrique fondamental (rouge) et énergie cinétique finale des électrons en fonction de leurs temps d’ionisation (gris). L’énergie cinétique est tracée comme une valeur positive pour les électrons allant vers le haut, et négative pour les électrons allant vers le bas. Ceci permet de différencier les électrons atteignant les parties haute et basse du détecteur. (b-c) Deux paires de trajectoires électroniques ($e_{1,2}$ et $e_{4,5}$), chaque paire donnant la même énergie cinétique finale, et une trajectoire de faible énergie cinétique (e_3). Les trajectoires sont tracées pour $\varphi = \pi/2$ (b) et $\varphi = \pi$ (c). L’échelle des couleurs représente la chiralité instantanée du champ électrique. (d) Chiralité instantanée intégrée sur la durée où l’électron reste à moins d’un nm du noyau moléculaire, en fonction de la phase entre les deux couleurs et de l’énergie cinétique finale des électrons. La figure est extraite de [Rozen 19].

(respectivement haut et bas) et subissent des chiralités opposées.

La situation est moins claire pour l’électron 3 qui finit avec une énergie cinétique faible : il reste longtemps autour de l’ion, durant plusieurs demi-cycle optique et ressent donc des chiralités optiques opposées.

Cette analyse peut être répétée dans le cas d’un champ en forme de C (figure 5.15(c)). Même si le champ en C tourne dans la même direction dans les parties supérieure et inférieure, les chiralités instantanées accumulées par les photoélectrons terminant dans les parties supérieure et inférieure du détecteur sont opposées. Cette simple analyse prédit que la chiralité optique

accumulée doit être plus faible que dans le cas du champ en forme de 8 parce qu'elle change de signe alors que l'électron est encore proche du cœur ionique.

Neufeld et Cohen ont introduit le concept de chiralité optique non-instantanée, en intégrant la chiralité instantanée sur une durée donnée, caractéristique du processus physique considéré [Neufeld 18]. Nous utilisons cette approche pour calculer la chiralité optique accumulée sur la durée nécessaire à l'électron pour quitter le potentiel chiral de 1 nm. La figure 5.26(d) montre la chiralité intégrée en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron et de la phase relative φ . Les résultats montrent que les chiralités ressenties par les électrons allant dans les parties supérieure et inférieure du détecteur sont toujours opposées. La forme du champ laser qui maximise ou minimise la chiralité accumulée dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons, expliquant qualitativement pourquoi le signal ESCARGOT ne maximise pas pour le même φ pour toutes les énergies de photoélectrons. Ce modèle est cependant bien trop simple pour décrire quantitativement le signal ESCARGOT, qui résulte en réalité de la diffusion de l'électron dans le potentiel chiral. Ce que démontre cette analyse est que la mise en forme du champ électrique permet un contrôle, sur des durées inférieures au cycle optique, de la chiralité optique ressentie et accumulée par les électrons. De plus, ce modèle montre que les électrons détectés dans les hémisphères supérieur et inférieur ressentent des chiralités optiques opposées pour toutes les formes du champ électrique.

II. 6 Conclusion des mesures ESCARGOT

Cette étude à la fois théorique et expérimentale a permis de démontrer que la chiralité instantanée de la lumière peut jouer un rôle majeur dans l'interaction lumière-matière chirale : même des champs de chiralité moyenne nulle peuvent induire des effets chiroptiques à des échelles de temps inférieures au cycle optique. La grande sensibilité de la distribution angulaire de photoélectrons issus de molécules chirales à la chiralité optique instantanée est la signature de l'aspect ultrarapide de la photoionisation. En enregistrant la distribution 3D complète de la distribution, par un détecteur capable de le faire directement (par exemple un COLTRIMS, pour *Cold Target Recoil Ion Momentum Spectrometer*) ou par reconstruction tomographique, il serait possible de résoudre encore plus en détail l'évolution temporelle de la photoionisation chirale. Des travaux en ce sens ont été menés à la fin de cette thèse, et sont en cours d'analyse.

Les champs électriques structurés aux échelles de temps inférieurs à la durée du cycle optique ont permis de grandes avancées dans la spectroscopie attoseconde [Calegari 16, Pedatzur 15, Ferré 16]. Cependant, les expériences de photoionisation deviennent extrêmement compliquées au fur et à mesure que la molécule devient plus grande, notamment à cause des effets de moyenne d'orientations. Les molécules chirales ne souffrent pas de cet effet – les signaux chiroptiques survivent même à la moyenne sur toutes les orientations possibles. Nous pensons donc que le signal ESCARGOT est une sonde très intéressante de la photoionisation. En particulier, il sera intéressant de détecter les interférences entre électrons éjectés directement et électrons ayant rediffusé dans le potentiel, pour réaliser des mesures holographiques de la photoionisation de molécules chirales complexes. Notons enfin que le schéma à deux couleurs présenté ici est un simple exemple de mise en forme de polarisation complexe. Des configurations plus sophistiquées,

mélangeant des polarisations linéaires et elliptiques de différentes couleurs, pourraient augmenter le nombre de degrés de liberté pour contrôler encore plus précisément la chiralité optique. Nous avons d'ailleurs dans le cadre de ma thèse effectué des expériences avec des champs bicirculaires bichromatiques, qui seront brièvement présentées dans la conclusion.

Conclusion et perspectives de la partie chiralité

Bilan et amélioration des mesures d'excès énantiomériques

Nous avons vu dans le premier chapitre que la chiralité moléculaire pouvait être efficacement sondée par l'ionisation de molécules chirales avec des impulsions polarisées circulairement, donnant une asymétrie dans la distribution des photoélectrons, nommée PECD. Ce dernier est devenu facilement accessible en laboratoire grâce aux lasers femtosecondes. Lors de l'ionisation de molécules par ces lasers, des transitions résonantes sont impliquées. Ces résonances jouent un rôle prépondérant dans le PECD mesuré. Nous avons étudié sélectivement le rôle de ces résonances en combinant des impulsions linéairement et circulairement polarisées. Il apparaît que les résonances conduisent à un processus de photosélection dans lequel seules les molécules présentant un moment de transition proche de la polarisation de l'impulsion pompe sont excitées, conduisant à un effet d'anisotropie exacerbé.

Considérant alors des impulsions polarisées elliptiquement, nous nous sommes rendus compte en scannant finement l'ellipticité que les molécules donnaient des réponses d'asymétrie différenciées, mettant en évidence une nouvelle forme de dichroïsme - elliptique - nommée PEELD. En tournant une lame $\lambda/4$ à $45^\circ/\text{s}$ de façon continue, nous avons mesuré en direct le PEELD (c-PEELD), avec un temps d'intégration de 50 ms. Les mesures c-PEELD ont ainsi permis de faire de l'analyse chirale, mesurant des excès énantiomériques en quelques secondes avec une bonne précision (5% en 3 s ou 0.4% en 10 min).

Ces résultats très positifs, conjugués au fait que les lasers femtosecondes sont de plus en plus présents sur les marchés industriel et médical, nous poussent à croire que cette technologie est viable pour mesurer rapidement la composition et la pureté chirale d'un mélange. De multiples applications sont alors possible comme le suivi d'efficacité d'une réaction par catalyse asymétrique ou vérifier la naturalité d'une huile essentielle, *i.e.* qu'elle n'est pas un produit de synthèse industriel.

Pour ces applications industrielles, il faudrait cependant développer un VMI plus compact, plus robuste, couplé à une source laser puissante, fiable et peu encombrante. Nous devrions aussi améliorer le temps de diffusion des molécules dans les tubes injectants les gaz dans l'enceinte expérimentale, en diminuant par exemple leur longueur. Ceci nous permettrait de gagner en réactivité et d'observer des changements encore plus rapides de la composition du mélange. En effet, nous sommes actuellement limités à une transition qui dure ~ 30 s. De plus, nous pourrions

augmenter la dimensionnalité des mesures en variant, en plus de l'ellipticité, l'intensité ainsi que la gamme de longueurs d'onde des impulsions ionisantes, en jouant par exemple sur leur largeur de bande. Des expériences ont été effectuées très récemment dans notre laboratoire pour étudier l'influence de la largeur de bande sur le signal PEELD, dont nous montrons les résultats préliminaires en figure 5.27. De fortes différences sont visibles, avec notamment un changement de signe de l'asymétrie en fonction de S_3 qui ne se produit pas à la même valeur : le PEELD change de signe dans l'intervalle $S_3 \in [0.4, 0.9]$ à grande largeur de bande, alors que le changement est observé entre $S_3 = 0.9$ et 1 dans le cas d'une largeur plus faible. La modulation en fonction de la durée d'impulsion permettrait alors potentiellement d'augmenter la dimensionnalité de la mesure pour augmenter sa précision et séparer les contributions de différentes molécules dans un mélange.

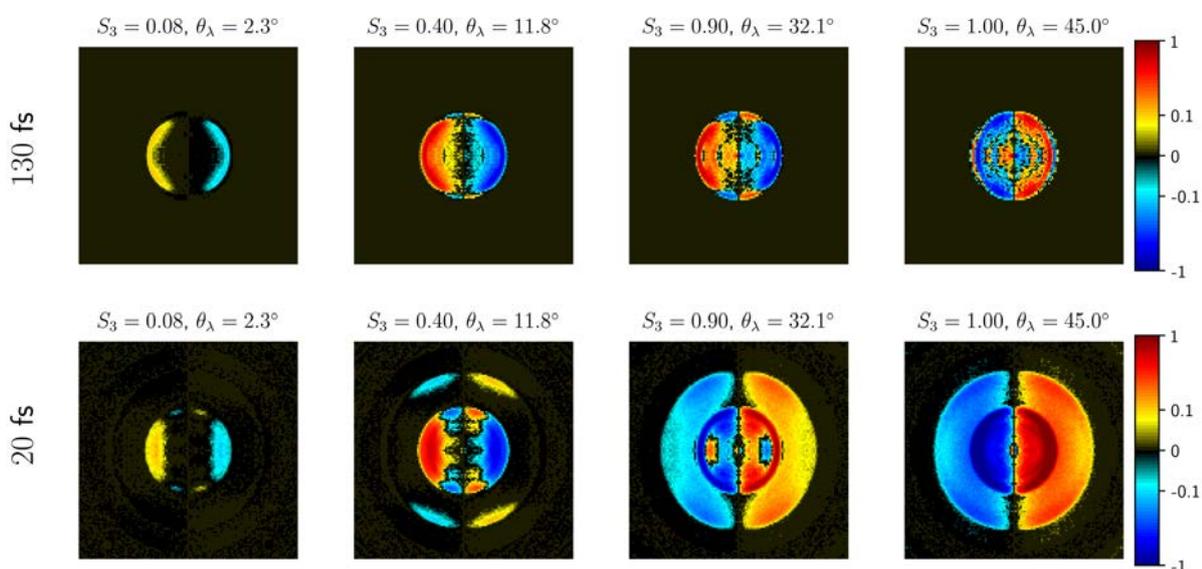


Figure 5.27 – PEELD en fonction de S_3 obtenus dans la fenchone pour deux impulsions à 515 nm et de durées différentes : 130 fs en haut, et 20 fs en bas. L'échelle représentant l'asymétrie avant/arrière est logarithmique.

Une autre voie d'amélioration possible des mesures d'*ee* par c-PEELD est l'analyse des signaux. Une analyse plus rapide par réseau neuronal semble être la meilleure solution pour reconnaître la composition d'un mélange en direct. Cette approche est actuellement développée par Baptiste Fabre au CELIA. Les réseaux neuronaux apprennent puis reconnaissent un motif donné avec une très grande rapidité. Ces algorithmes sont en effet à la base de toutes les techniques actuelles de reconnaissance d'images. Dans notre cas, après quelques heures d'apprentissage, l'algorithme est capable de traiter une mesure correspondant à un demi-tour de la lame quart d'onde en seulement 4 ms : l'analyse devient ainsi "instantanée" par rapport au temps d'acquisition. Nous présentons en figure 5.28 une analyse d'un mélange théorique fait de fenchone, camphre et limonène. L'*ee* du limonène oscille particulièrement vite, ce que l'algorithme arrive parfaitement à suivre. Ainsi, cet algorithme est non seulement rapide mais aussi très précis.

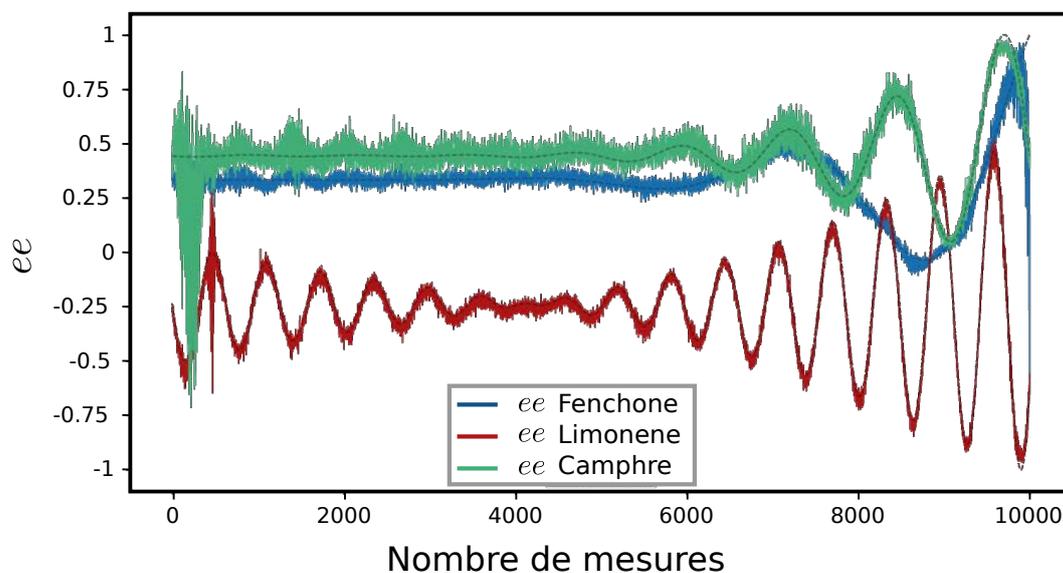


Figure 5.28 – Résultat d’une analyse par réseaux neuronaux d’un mélange théorique fait de fenchone, camphre et limonène. Les lignes en pointillé sont les courbes théoriques tandis que les lignes pleines sont les mesures retrouvées par l’algorithme.

Bilan et perspectives des mesures ultrabrèves chirales

D’un point de vue plus fondamental, nous avons montré que le dichroïsme circulaire de photoélectrons pouvait être utilisé pour sonder les dynamiques ultrarapides de molécules chirales en phase gazeuse. Nous avons effectué des études de PECD résolues en temps à l’échelle femtoseconde (TR-PECD) où nous avons observé une dynamique de relaxation d’un état excité. Le TR-PECD a montré des évolutions subtiles de la géométrie moléculaire que l’évolution temporelle de la partie symétrique de la distribution de photoélectrons ne peut décoder, et mis en avant notamment une forte dépendance en fonction des modes vibrationnels peuplés.

Lors de nos études de TR-PECD, nous avons aussi mis en lumière un nouvel effet chiral : le PXCD, phénomène dans lequel l’étape d’excitation vient créer un paquet d’onde lié oscillant le long de la direction de propagation du laser. Cet effet ouvre la voie à un grand nombre d’expériences chirales : si l’asymétrie est créée par une première impulsion UV polarisée circulairement, la détection par ionisation pour sonder la dynamique chirale peut s’effectuer grâce à une impulsion polarisée linéairement ; les sources harmoniques de très haute énergie ou les FEL pourraient être ainsi facilement utilisés pour détecter des dynamiques chirales.

Mesures de délais d’ionisation à haute cadence

Après avoir résolu le PECD à l’échelle femtoseconde, nous avons ensuite sondé la chiralité à l’échelle attoseconde. Nous avons réussi à mesurer une différence de quelques attosecondes entre les délais moyens d’émission d’électrons éjectés vers l’avant et l’arrière. En résolvant angulairement cette émission, nous avons montré que les délais différentiels sont plus grands pour des angles d’éjection importants atteignant 24 as. Nous avons de plus montré qu’il était possible de

reconstruire les paquets d'ondes électroniques éjectés depuis une molécule chirale, mettant en évidence une double structure temporelle liée à l'interférence entre chemins direct et résonant d'ionisation. Ces mesures extrêmement précises pourraient idéalement servir d'étalon pour les théories quantiques de photoionisation chirale.

Ces résultats ont cependant nécessité un grand nombre d'heures d'acquisition. Par exemple, mesurer 5 oscillations avec le laser Aurore à 1 kHz pour chaque hélicité et chaque énantiomère nous a pris plus de 2 h. Nous étions de plus obligés de répéter plusieurs fois la mesure pour éviter les dérives. Ainsi, l'obtention d'un scan correspondait à une journée quasi-complète d'acquisition. De plus, la précision limite de cette mesure est liée au nombre de cycles optiques scannés : plus le nombre de cycles est grand, plus la précision sur la phase est importante.

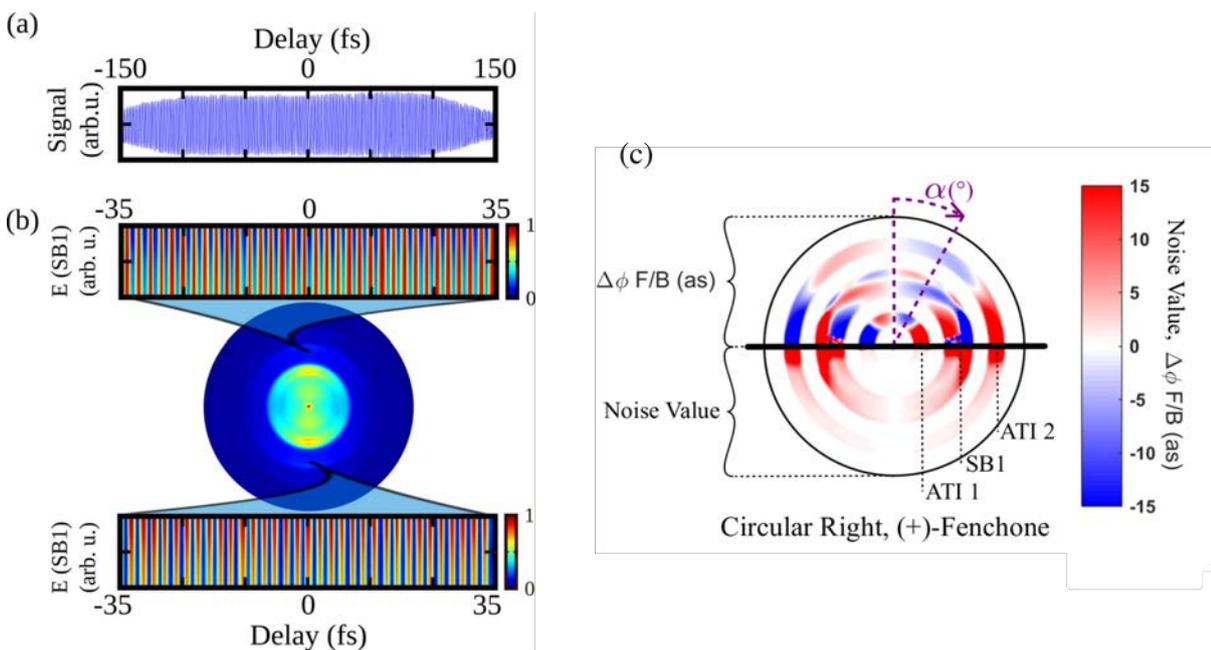


Figure 5.29 – Interférométrie de photoélectrons utilisant le laser Yb à 2 MHz. Nous avons pris 10000 images, où chaque image correspond à un délai différent entre la première harmonique (1030 nm, 13.7 W, 130 fs) et la seconde (515 nm, 2.3 W, 130 fs). Chaque image est enregistrée avec un temps d'exposition de 50 ms. Nous avons ainsi acquis plus de 170 oscillations haut-bas (la durée de la corrélation croisée des deux faisceaux) en environ 8 minutes. (a) Signal intégré dans l'hémisphère supérieure en fonction du délai. En (b), les graphes supérieur et inférieur représentent la variation du signal de SB1 en haut et en bas du détecteur en fonction du délai. Une PES typique est aussi montré en (b). En (c), nous montrons le portrait de phase asymétrique obtenu incluant l'ATI1 et 2 ainsi que le SB1. Le niveau de bruit semble très bas, signant une statistique excellente.

Avec le nouveau laser BlastBeat, il est possible de diminuer drastiquement les temps d'acquisitions et d'améliorer grandement la précision de la mesure. Ce nouveau laser permet d'enregistrer plus de 170 oscillations des sidebands en environ 8 minutes, comme illustré dans les figures 5.29 (a) et (b). Nous avons pu ainsi effectuer une mesure de délai avant/arrière de manière similaire aux expériences précédentes, mais avec une statistique nous permettant de dresser directement la carte de phase des photoélectrons en quelques minutes (voir figure 5.29 (c)).

Nous avons cependant été confrontés à de nouveaux problèmes techniques : des instabilités de l'interferomètre provoquées par des effets thermiques liés à la forte puissance du laser ; la

quantité de données beaucoup plus grande et donc beaucoup plus lourde à traiter. Nous avons réussi dans une autre expérience à stabiliser activement l'interféromètre, mais nous n'avons pas pu le tester pour les mesures de délais d'ionisation. Il est tout de même clair que ces nouvelles sources à très haute cadence permettent d'acquérir des données avec une statistique inégalée, en des temps de mesure très raisonnables.

ESCARGOT en 3 dimensions

Une autre façon de mesurer la chiralité à l'échelle attoseconde est d'induire l'ionisation en champ fort. Le moment asymptotique de l'électron éjecté est alors directement lié à un instant d'ionisation. De plus, la superposition d'une composante perturbative de 2ω au champ fort, polarisée orthogonalement et déphasée d'un délai τ , conduit à un champ total dont la chiralité varie instantanément et peut être contrôlée en variant τ . L'électron éjecté du cœur ionique accumule alors la chiralité optique instantanée à courte portée si bien que la distribution finale de photoélectrons présente une asymétrie significative alors que le champ résultant des superpositions $\omega + 2\omega$ n'est pas chiral au niveau du cycle optique. L'empreinte de la chiralité s'effectue donc dans ce cas au sein d'un cycle optique, *i.e.* à l'échelle sub-femtoseconde. La variation de τ induit (et permet de contrôler) non seulement la variation de la chiralité optique accumulée mais aussi les trajectoires électroniques sortantes qui ressentent alors une chiralité moléculaire différente.

En enregistrant la distribution 3D complète de photoélectrons, soit par un détecteur capable de le faire directement, soit par reconstruction tomographique, il serait possible de résoudre encore plus en détail l'évolution temporelle de la photoionisation chirale. Nous avons récemment fait l'acquisition d'un COLTRIMS, monté par Étienne Bloch et Valérie Blanchet, capable de mesurer la distribution 3D de photoélectrons en coïncidences avec les ions parents. Nous l'avons utilisé pour mesurer les distributions 3D de photoélectrons. Ces mesures nécessitent une longue durée d'acquisition et nous avons alors dû stabiliser passivement et activement l'interféromètre présenté en figure 5.21. La stabilisation passive a été assurée en plaçant l'interféromètre sur des pieds ayant des amortisseurs, et en limitant les vibrations des tuyaux des pompes à vide primaire en leur ajoutant des poids. La stabilisation active a été réalisée grâce à un miroir piézo-électrique relié à une photodiode mesurant la position de franges produites par l'interférence de la fuite de deux faisceaux à 1030 nm dans chacun des bras. Nous avons quantifié qualitativement l'efficacité de cette stabilisation dans le VMI en observant les pics satellites dans une configuration d'un champ à 515 nm et 1030 nm tous les deux polarisés verticalement. En effet, dans ce cas-là, nous observons une franche asymétrie haut/bas du signal qui s'inverse si le 515 nm se déphase de π . Cette asymétrie ne semblait pas se déplacer durant une heure une mesure lorsque les stabilisations actives et passives étaient en place, alors qu'on observait avant des changements d'asymétrie haut/bas avec des périodes de l'ordre de la dizaine de secondes. Les mesures d'ESCARGOT en COLTRIMS ont pu ainsi être effectuées, et sont actuellement analysées par Étienne Bloch. Grâce aux calculs menés par Bernard Pons, nous avons pu également identifier les motifs principaux intéressants du signal ESCARGOT 3D. Nous présentons à titre d'exemple la distribution produite par un champ en forme de 8 (potentiel vecteur en forme de C) en figure

5.30.

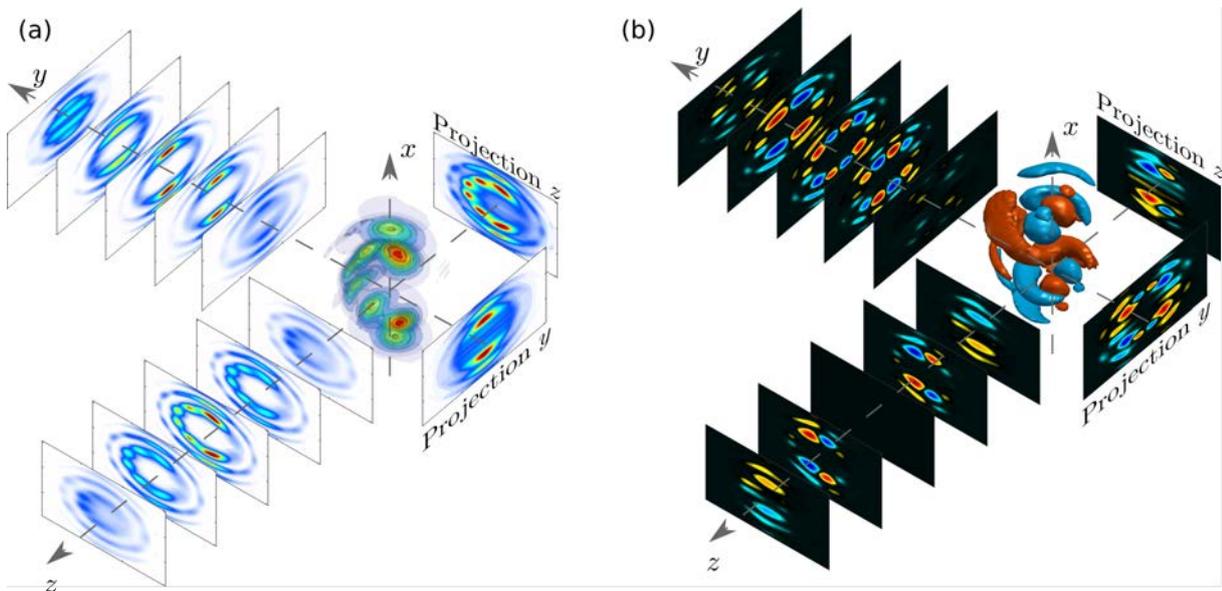


Figure 5.30 – Signal ESCARGOT 3D issu de calcul TDSE sur une molécule modèle. Distribution symétrique (a) et antisymétrique (b) de la distribution de photoélectrons. Dans (a) et (b), nous présentons au centre des isosurfaces donnant un aperçu 3D des distributions. En y et z négatifs, nous présentons les distributions sommées sur l’axe y et z , respectivement. Pour y et z positifs nous montrons des coupes des distributions.

Les coupes, ainsi que les isosurfaces, donnent des informations structurales sur la distribution de photoélectrons beaucoup plus précises que leurs simples projections. Dans la partie symétrique, en figure 5.30 (a), la projection selon z montre une structure en C très nette, issue de la symétrie du potentiel vecteur utilisé dans les calculs, qui était jusqu’alors invisible sur l’écran du VMI qui donne uniquement l’image projetée selon y .

Nous voyons aussi dans la partie asymétrique en figure 5.30 (b), que les isosurfaces du PECD possèdent une structure complexe, en forme de cornes ou de pinces. La projection selon y présente de nombreux lobes, alors que les coupes montrent que le nombre de ces lobes diminue lorsqu’ y croît. Ces nombreux lobes aux faibles y pourrait être le résultat d’interférences entre des électrons éjectés à différents instants dans le champ laser. Les mesures 3D obtenues par COLTRIMS, ont ainsi le potentiel de révéler des processus physiques plus complexes que le VMI n’est a priori pas capable d’imager.

Attoclock chiral

Les dynamiques d’ionisation résolues à l’échelle attoseconde peuvent être aussi mesurées par des champs bichromatiques bicirculaires. Le champ total laisse alors apparaître une structure en trèfle [Mancuso 15] qui se retrouve dans la distribution des photoélectrons. L’angle d’orientation du trèfle électronique par rapport au trèfle optique donne une mesure de délai inférieur au cycle optique nommé “attoclock”. Torlina *et al.* [Torlina 15] ont cependant montré que la rotation du trèfle était surtout provoquée par l’effet du potentiel à longue portée, et ne traduisait pas forcément des délais de photoionisation.

Toutes les expériences d'attoclock ont jusqu'ici été effectuées sur des cibles achirales, et nous sommes curieux de l'étudier sur des molécules chirales. Peut-il exister un attoclock chiral ? A priori non, car le PECD se produit plutôt à courte portée lorsque l'électron ressent la chiralité du potentiel, tandis que l'attoclock se produit à longue portée selon [Torlina 15].

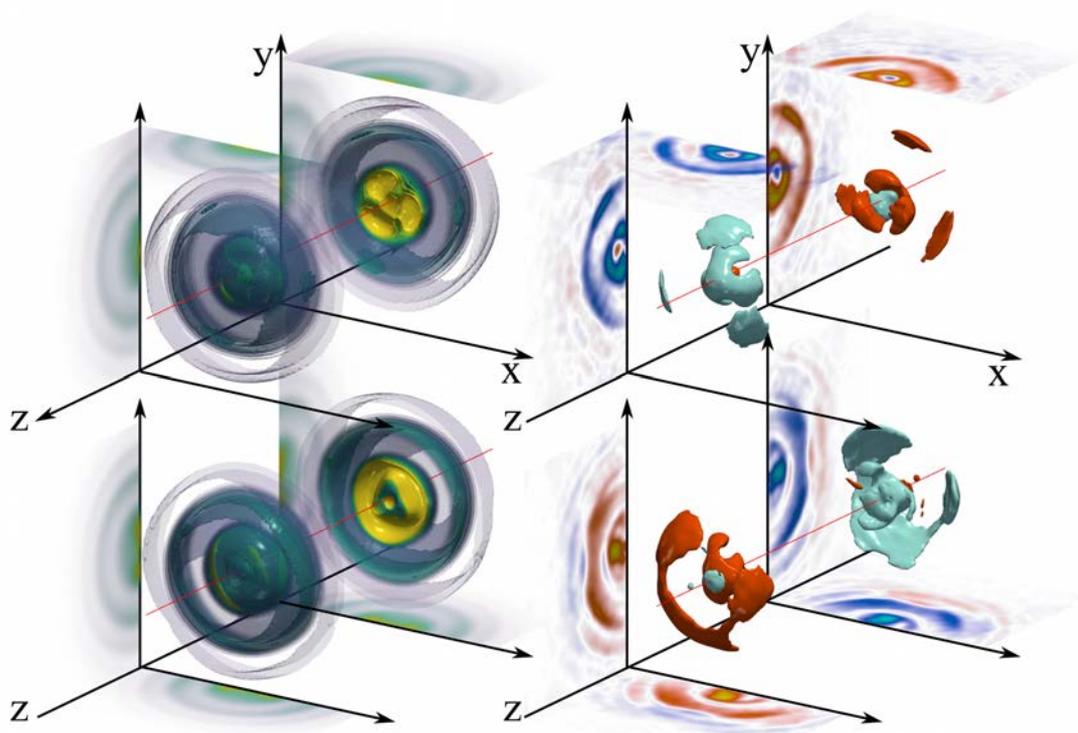


Figure 5.31 – Reconstruction tomographique de la distribution de photoélectrons obtenue dans la fenchone (haut) et le camphre (bas) avec un champ bichromatique bicirculaire. À gauche sont reportées, les distributions angulaires de photoélectrons (PAD), tandis qu'à droite, nous présentons les PECD associés à ces distributions. Tant les PAD que les PECD montrent une structure en trèfle, cohérente avec la symétrie du champ électrique.

Nous avons mené une expérience avec le laser Aurore à 1 kHz. Avec l'interféromètre utilisé dans les mesures de photoionisation, nous avons construit un champ bichromatique bicirculaire composé du 800 nm et sa seconde harmonique, de polarisation circulaire mais de sens de rotation opposés. En variant le délai entre les deux champs, nous faisons tourner le trèfle et il devient alors possible d'effectuer une reconstruction tomographique nous donnant l'ensemble de la distribution 3D des photoélectrons.

Nous présentons les résultats expérimentaux concernant la distribution angulaire de photoélectrons (PAD), ainsi que l'asymétrie avant/arrière (PECD) obtenus dans la fenchone et le camphre en figure 5.31. La structure en trèfle se retrouve parfaitement dans la PAD pour la fenchone, mais de façon un peu moins évidente dans le camphre. Nous observons surtout aussi qu'un PECD notable apparaît pour ces deux molécules, et qu'il possède clairement la symétrie en trèfle du champ électrique.

Cette étude est couplée aux travaux théoriques de Bernard Pons et de Sylvain Larroque.

Leur étude est basée sur la même modélisation que dans les expériences ESCARGOT. Leurs résultats montrent aussi qu'une asymétrie est présente. Leurs analyses permettent d'identifier différentes familles de trajectoires électroniques, certaines rediffusant dans le potentiel chiral et interférant avec les trajectoires directes, ce qui crée une structure complexe de distribution angulaire de photoélectrons.

Tant les résultats expérimentaux que théoriques sur l'attoclock chiral prouvent alors qu'il y a rémanence du potentiel à courte portée, où se construit le PECD, sur la dynamique à longue portée, où est mesuré l'effet d'attoclock.

Couplage du COLTRIMS à une ligne de lumière XUV

Le COLTRIMS apporte la possibilité d'effectuer des mesures de distributions de photoélectrons tridimensionnelles, mais apporte surtout la capacité de faire des mesures en coïncidence, impossibles à effectuer avec un VMI standard. Ces mesures nous permettent ainsi d'assigner l'origine des photoélectrons à certaines fragments de la molécule, à des dimères ou autres. Comme nous le présenterons en introduction de la partie suivante, il peut nous permettre potentiellement d'atteindre un des Graals des expériences de chiralité : arriver à observer et suivre la reconnaissance chirale entre deux molécules. Cependant, avant d'arriver à ces fins, et de pouvoir utiliser la pleine capacité du COLTRIMS, il nous semble important d'utiliser des schémas d'ionisation plus simple, à un seul photon, pour éviter l'effet des résonances qui brouillent les signaux déjà très complexes que nous aurons à étudier.

Ainsi, nous avons développé une source XUV à haute cadence et haute brillance capable d'être utilisée pour effectuer des expériences pompe-sonde dans le COLTRIMS. Nous exposons dans la seconde partie de ce manuscrit le développement de cette source XUV basée sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG).

Deuxième partie

Développement d'une source XUV pour étudier les dynamiques chirales ultrarapides

Chapitre 6

Principe de la génération d'harmoniques d'ordre élevé

I Besoin de sources XUV ultrabrèves à haute cadence

Lors des chapitres précédents, nous avons étudié la chiralité à l'échelle moléculaire par des processus multiphotoniques. Nous avons vu que ces processus à plusieurs photons où plusieurs états excités intermédiaires sont peuplés avant l'ionisation rendent l'interprétation de la dynamique globale d'ionisation complexe. Au-delà de la dynamique purement électronique, l'excitation sélectionne l'alignement des molécules difficile à modéliser et à évaluer.

Pour simplifier l'interaction, l'alternative est d'ioniser l'échantillon moléculaire par absorption d'un photon, sans passer par les états intermédiaires. Avec des potentiels d'ionisation autour de 10 eV pour les molécules polyatomiques, nous nous fixons alors comme objectif d'avoir une source de photons dans la gamme des 10-100 eV. Pour étudier des dynamiques rapides, elle a aussi besoin d'avoir une durée d'impulsion brève afin d'atteindre une résolution temporelle de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes. De plus, pour effectuer des mesures de PECD sur les molécules chirales, il serait idéal de générer un rayonnement de polarisation circulaire.

Enfin, suite aux expériences de plus en plus élaborées que nous souhaitons mettre en place, il nous est devenu nécessaire d'utiliser des détecteurs en coïncidence. Ces détecteurs permettent d'étudier des processus complexes telles que les dissociations de dimères ou les fragmentations, mais demandent des flux de photons importants à haute cadence. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre d'introduction sur la chiralité, les molécules chirales se reconnaissent entre elles. Ce processus de reconnaissance chiral est d'importance capitale dans l'ensemble des processus biochimiques, et donc dans ses diverses applications telles que la pharmacologie, la toxicologie, la cosmétique ou l'agroalimentaire.

Lors d'une expérience de collision dans laquelle deux jets moléculaires s'interceptent, il est impossible de définir de façon univoque un temps $t = 0$. Aussi, cela empêche de suivre la rencontre de deux molécules chirales ou achirales donnant naissance à un complexe chiral. Par contre, il est plus simple de suivre la mort de la chiralité dans le cadre d'un schéma pompe-sonde. Par exemple, il est possible d'isoler les dimères dans un jet de gaz et de mesurer le PECD associé à un dimère de molécules chirales. Utilisant un détecteur résolu en masse, Nahon *et al.*

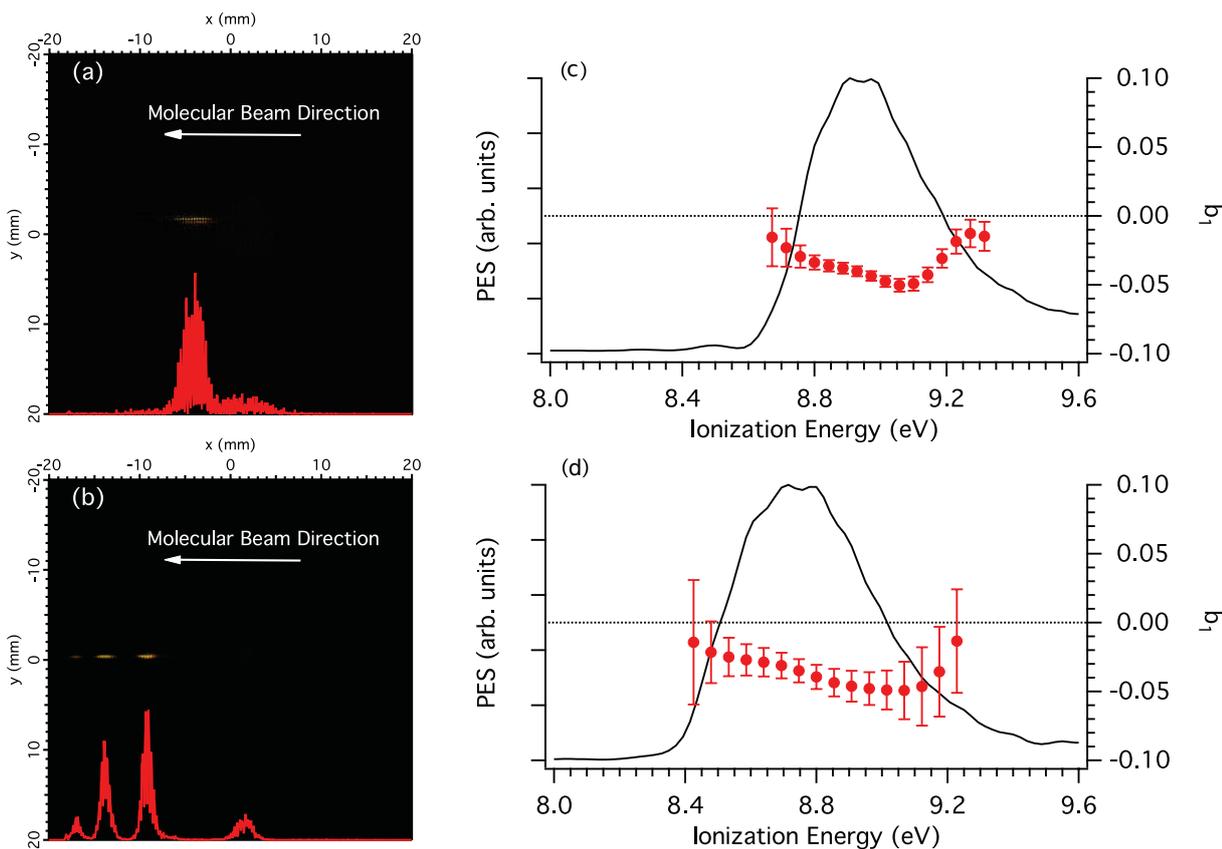


Figure 6.1 – *Asymétrie d'émission des photoélectrons dans le monomère et de le dimère de camphre. Image de temps de vol du camphre ionisé par des photons à 8.6 eV et soumis à une pression de 0.5 bar (a) et 3 bars (b) d'He. En (b) les ions plus lourds (dimère, trimère) sont détectés. La PES (courbe pleine) et le coefficient b_1 associé au PECD dans le monomère (c) et le dimère (d) de camphre. La figure est adaptée de [Nahon 10]*

[Nahon 10] ont réussi à observer les PECD (associés à deux coefficients b_1 distincts) du monomère et du dimère du camphre (voir figure 6.1).

Ces résultats prouvent qu'il est possible de sélectionner les dimères par un détecteur en coïncidence. Nous souhaitons maintenant effectuer une expérience pompe-sonde pour suivre la dynamique de dissociation de ces dimères qui dépend de la chiralité des monomères. Lors de la dissociation, nous illustrons deux scénarios possibles en figure 6.2, où les énantiomères (+)/(−) sont représentés par une main gauche et une main droite. Si le dimère est homochiral, après dissociation, les monomères issus des dimères partageront la même chiralité et un signal chiral sera mesurable par PECD. Cependant, si le mélange est hétérochiral, le mélange des deux monomères issu de la dissociation donnera un racémique et le PECD sera nul. En observant la dynamique de dissociation à des échelles femtosecondes dans ces deux configurations, nous devrions être à même de mettre en lumière le mécanisme de reconnaissance chirale.

Pour observer ces dynamiques complexes de dissociation de dimères, il est nécessaire d'utiliser des détecteurs en coïncidences. Derrière la performance de tels appareils, il y a un prix à payer, financier certes, mais technique aussi. Les détecteurs en coïncidence n'acceptent pas plus d'un événement tous les dix tirs lasers. Pour effectuer des acquisitions dans un temps raisonnable, nous aurons alors besoin d'une source à haute cadence, idéalement au dessus de la

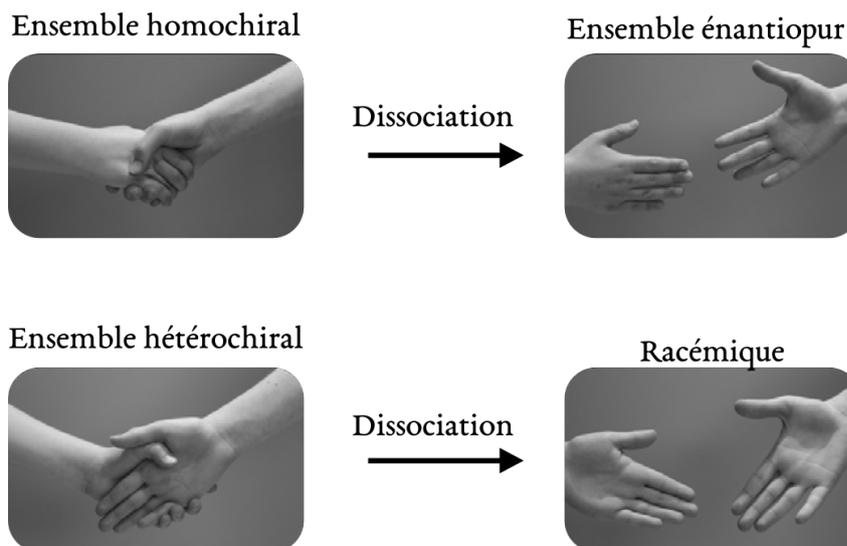


Figure 6.2 – *Reconnaissance chirale par dissociation de dimère. Dans le cas homochiral, l'ensemble sera énantiopur et le signal chiral persistera. Dans le cas d'un ensemble hétérochiral, nous observerons une racémisation donc un signal chiral nul.*

centaine de kilohertz et ayant une brillance suffisante, typiquement 10^5 photons par impulsion.

Il nous faut donc une source XUV ultrabrève à haute cadence et haute brillance et idéalement de polarisation circulaire. Les seules sources capables de telles performances ont été longtemps les synchrotrons - par exemple la ligne DESIR au synchrotron SOLEIL - même si elles n'ont qu'une résolution de quelques dizaines de picosecondes. Mais de tels instruments sont bien évidemment extrêmement coûteux et peu disponibles.

Notre solution provient plutôt des sources XUV basées sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé à haute cadence et à grand flux qui ont émergé ces dernières années [Cabasse 12, Heyl 12, Rothhardt 14b]. Ces sources secondaires sont issues de laser à très haut taux de répétition et haute puissance moyenne. Les flux, la gamme spectrale et la cadence obtenus par ce type de source sont compatibles avec notre cahier de charge. Il nous restera ensuite à modifier l'état de polarisation de l'XUV par différentes méthodes existantes.

Cette partie présentera le développement de notre source XUV ultrabrève, à haute cadence et à haute brillance, basée sur la génération d'harmonique d'ordre élevée à partir d'un laser à haute cadence. Nous exposerons tout d'abord les principes généraux de la génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG), avant d'évoquer les particularités de l'HHG avec des lasers à haute cadence puis de proposer un schéma de chambre harmonique. Nous montrerons une technique de fluorescence de plasma qui nous permet de contrôler et d'optimiser la réponse macroscopique du milieu. Nous présenterons ensuite les différents flux obtenus et énergies de photon atteintes en générant avec les 4 premières harmoniques de notre laser - de longueur d'ondes respectives 1030 nm, 515 nm, 343 nm et 257 nm. Nous montrerons enfin les possibilités apportées par la réduction de durée d'impulsion à 515 nm pour améliorer l'efficacité harmonique.

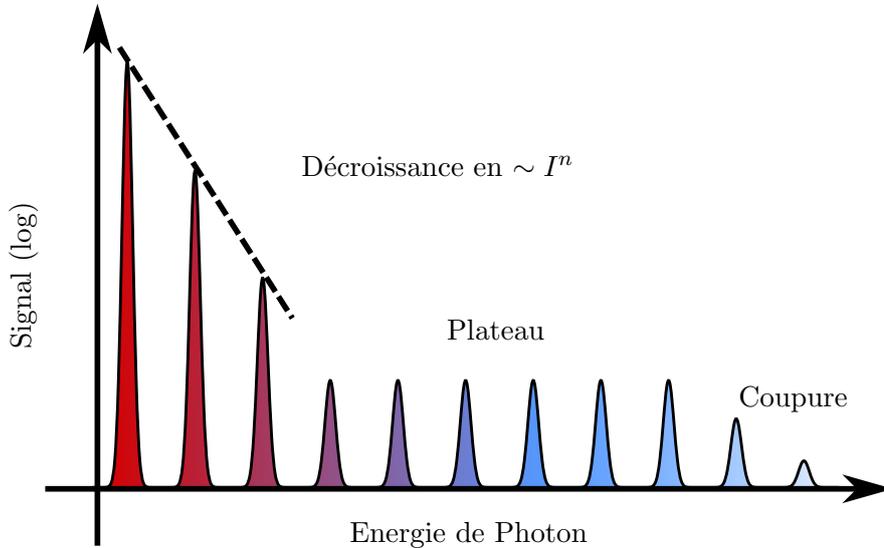


Figure 6.3 – Spectre typique issu de l'HHG.

II Principes généraux de génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG)

La génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG) est un mécanisme issu de l'interaction d'un laser intense avec un jet de gaz. Cette interaction crée un spectre composé des harmoniques impaires de la pulsation centrale du laser ω avec une efficacité de l'ordre de 10^{-6} . En partant d'un laser suffisamment puissant, les sources basées sur l'HHG ont des flux XUV tout à fait exploitables. Afin d'optimiser les sources HHG, il est nécessaire d'en saisir tous les aspects : nous partirons d'abord de considérations fondamentales de l'interaction lumière-matière régissant l'HHG à l'échelle atomique, puis nous traiterons finalement les paramètres d'optimisation macroscopique dans un jet de gaz, notamment dans le cas de sources à haut taux de répétition.

II. 1 Historique et état de l'art de l'HHG

Découverte de l'HHG À la fin des années 80, McPherson [McPherson 87] et Ferray [Ferray 88] observent un spectre d'harmoniques d'ordre élevé (jusqu'à 17 pour McPherson, 29 pour Ferray). Ils ont observé conjointement qu'en focalisant un laser à $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ dans un jet de gaz, les harmoniques uniquement impaires du laser sont générées en atteignant un plateau d'efficacité autour de 10^{-6} dans une large gamme spectrale s'étendant jusqu'à l'XUV. Ce phénomène est appelé la génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG).

Les caractéristiques typiques d'un spectre issu de l'HHG sont présentés en figure 6.3. Après une décroissance en I^n typique de l'optique non-linéaire perturbative d'ordre n , nous observons un plateau où le flux XUV reste constant sur une grande zone du spectre avant d'atteindre une coupure. La présence d'un plateau d'efficacité constante dans l'HHG montre que le processus physique sous-jacent est très différent l'optique non-linéaire usuelle.

Au début de sa découverte, l'HHG a vite démontré d'excellentes propriétés de cohérences

temporelles et spatiales [Bellini 98, Lyngå 99, Salières 99, Terschlüsen 14, Benko 14] . L'HHG est aussi devenu naturellement l'élément fondateur de la science attoseconde car elle permet de plus la génération d'impulsions isolées les plus brèves jamais produites [Sansone 06], atteignant quelques dizaines d'attosecondes [Li 17]. Grâce à toutes ces propriétés, elle est devenue un outil de référence dans de nombreux champs de la physico-chimie (physique atomique et moléculaire [Ott 13, Bertrand 13, Månsson 14, Calegari 14, Hassan 16] , physique du solide [Puppin 19], métrologie par peigne de fréquences [Cingöz 12]) .

Cependant, l'inconvénient majeur de l'HHG est la relativement faible efficacité de conversion, de l'ordre de 10^{-6} menant donc à des faibles flux dans l'XUV. Selon les applications recherchées, l'HHG permet d'atteindre des gammes spectrales très différentes, allant de la dizaine d'eV jusqu'au keV [Popmintchev 12]. Les gammes spectrales et les flux atteints dépendent en majeure partie des caractéristiques du laser générateur. La longueur d'onde, l'énergie et la durée de l'impulsion ainsi que le taux de répétition du laser sont les éléments les plus essentiels qui vont influencer le flux et le spectre harmonique.

État de l'art des sources harmoniques Nous proposons ici un état de l'art des différents flux obtenus, à différentes cadences, ainsi que la gamme spectrale atteinte. Cet état de l'art a été effectué en très grande partie dans l'excellent article de revue [Heyl 17]. Nous résumons les flux les plus significatifs, triés par le taux de répétition de la source et l'énergie d'impulsion XUV dans la figure 6.4.

Historiquement, les premiers lasers capables de générer des harmoniques furent des lasers à faible taux de répétition. Les premiers spectres d'harmoniques d'ordre élevé ont été obtenus par des lasers à colorant à 248 nm de durée sub-picoseconde [McPherson 87] et des lasers Nd:YAG à 1064 de 36 ps de durée.

À la fin des années 80, grâce à la découverte du verrouillage de mode par effet Kerr et l'amplification d'impulsion par dérive de fréquence (CPA), les lasers Ti:Sa ont effectué un véritable bond technologique. Ils ont été capables de délivrer des impulsions de 25 fs à 800 nm de plusieurs mJ, donnant des puissances crêtes TW, avec des puissances moyennes typiques de quelques W à des taux de répétitions allant de quelques Hz à la dizaine de kHz. Le laser Ti:Sa paraissait alors un outil idéal pour la communauté de l'HHG et a rapidement montré plusieurs résultats prometteurs [Macklin 93, Kondo 93, L'Huillier 93, Wahlström 93].

De plus, la durée d'impulsion a pu être raccourcie jusqu'à 5 fs [Nisoli 97], donnant des impulsions de moins de 2 cycles optiques dont la phase de l'enveloppe porteuse (CEP) peut être stabilisée activement [Xu 96]. La génération d'impulsions avec peu de cycles est encore très activement recherchée car c'est un élément clé pour la génération d'impulsions attosecondes uniques [Hentschel 01, Sansone 06] qui une des pierres angulaires de l'attoscience.

Avec l'aide des lasers Ti:Sa de grande énergie d'impulsion et de faible durée et grâce à une meilleure compréhension des phénomènes d'accord de phase [Constant 99], les sources à faible taux de répétition ont été capables de générer des impulsions microjoules en 2002 par Hergott *et al.* [Hergott 02]. Ces sources ont même été capables de faire de l'XUV non-linéaire en 2002 par Takahashi *et al.* [Takahashi 02, Takahashi 13], prérequis essentiel pour des expériences pompes-sondes avec deux impulsions attosecondes. Les sources kHz permettent aussi d'atteindre des flux

importants dans des gammes d'énergies au-delà de 100 eV, comme démontré par Popmintchev *et al* [Popmintchev 09]. Ces flux à haute énergie de photon sont difficilement atteignables par des sources de plus haute cadence qui sont limitées par leur faible énergie d'impulsion.

La technologie Ti:Sa a ensuite servi de source primaire pour développer des amplificateurs optiques paramétriques (OPA), ainsi que des OPA basés aussi sur la technologie CPA (OPCPA) pour atteindre des longueurs d'onde souvent plus élevées. En effet, les sources à grande longueur d'onde ont été recherchées car elles permettent d'atteindre des énergies de photons harmoniques plus grandes atteignant le keV [Popmintchev 12, Seres 05]. De plus, avec des grandes longueurs d'onde, il est facile d'avoir peu de cycles dans l'impulsion, et le schéma de génération permet une stabilisation intrinsèque de la CEP, devenant un outil idéal pour la génération d'impulsions attosecondes uniques [Tate 07, Colosimo 08, Shiner 09, Popmintchev 09].

Plus récemment, les lasers fibrés Yb et les OPCPA à haute cadence sont en passe de révolutionner la communauté. En atteignant facilement des cadences de 100 kHz à quelques MHz, avec plusieurs dizaines de Watt de puissance moyenne, ils dépassent la limite principale des lasers Ti:Sa qui est la thermique importante à dissiper dans les cristaux d'amplification. Ces sources se révèlent être parfaitement adaptées à l'HHG dont la preuve préliminaire a été fournie par Bouillet *et al.* [Bouillet 09]. Ces premiers flux ont eu des efficacités peu importantes, mais grâce à des travaux de Heyl *et al.* [Heyl 12] et Rothhardt *et al.* [Rothhardt 14b], les efficacités de génération ont été grandement améliorées. Ces sources ont été ainsi capables de générer bien au-delà de la centaine de μW [Klas 16, Wang 15].

Un nouveau schéma de génération à des cadences bien au-delà du MHz a été démontré en 2005 par Gohle *et al.* [Gohle 05]. Cette expérience pionnière a utilisé le principe de cavité régénérative et a amorcé une succession d'autres expériences qui, améliorant le couplage de sortie de l'XUV avec les propriétés du jet de gaz, ont permis d'atteindre des flux moyen au-delà du mW [Porat 18]. Ces sources sont d'excellents candidats pour des applications nécessitant de très hauts taux de répétition dans la gamme des 12-25 eV, comme les expériences de photoémission de surfaces révélant la structure de bandes de solides [Puppin 19]. Cependant, les cavités régénératives sont complexes à mettre en place et manquent de souplesse d'adaptation.

Choix de la source harmonique Les sources entre 100 kHz et 1 MHz nous semblent un bon compromis entre les lasers kHz Ti:Sa de grande versatilité et la grande puissance moyenne et haute cadence des cavités régénératives. Il subsiste une hésitation entre les sources OPCPA et ceux basés sur des lasers Yb fibré.

Nous avons une préférence pour les lasers Yb fibrés car les OPCPA ont une certaine complexité d'opération. De plus, les lasers fibrés Yb possèdent intrinsèquement une grande stabilité, une grande puissance moyenne à haute cadence (typiquement 50 W, avec un taux de répétition entre 200 kHz et 2MHz) et une grande qualité spatiale [Lavenu 17]. Ces lasers compacts sont initialement utilisés pour des opérations chirurgicales en ophtamologie ou pour de la découpe mécanique et ils font donc preuve d'une grande fiabilité. Leur durée d'impulsion est cependant limitée à la centaine de fs pour éviter des non-linéarités dans la fibre, tandis que les OPCPA sont capables de générer des impulsions sub-10 fs. Cette durée d'impulsion de ~ 100 fs s'est finalement montré que peu limitante pour la génération d'harmoniques d'ordre élevé [Cabasse 12].

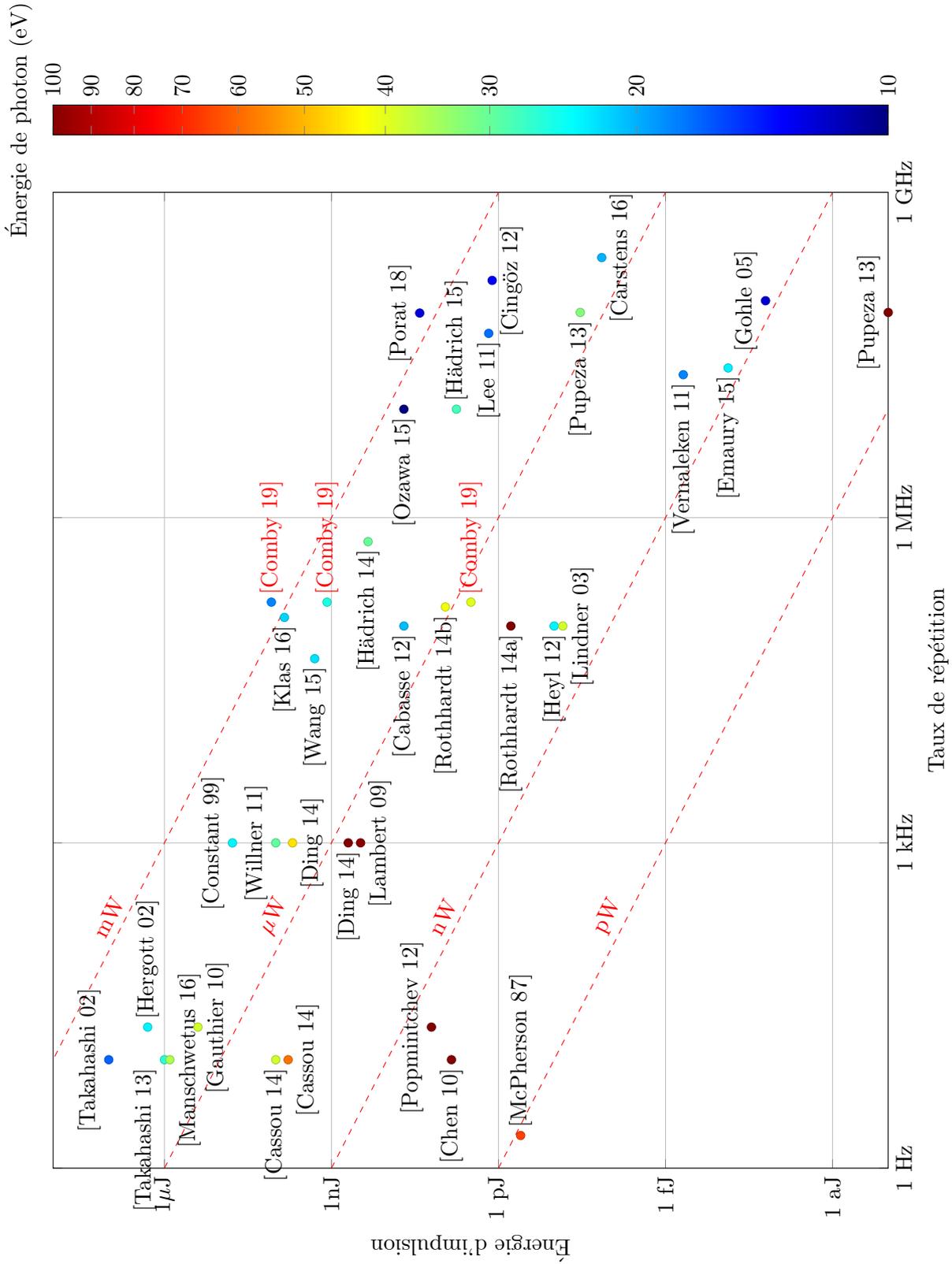


Figure 6.4 – État de l'art des sources harmoniques. De 1 Hz à 10 kHz les sources principales sont les lasers Ti:Sa. De 100 kHz à 1 MHz, ce sont les lasers fibrés ou les OPCPA. Au delà de 1 MHz, la technologie utilisée est celle des cavités régénératives. Certaines références sortent de l'échelle des couleurs car elles sont trop éloignées de l'intervalle 10-100 eV : les références [Chen 10], [Popmintchev 12], [Rothhardt 14a], [Ding 14] et [Pupeza 13] produisent respectivement des photons à 450, 1000, 120, 170 et 108 eV. Les trois références [Comby 19] sont des flux obtenus dans ces travaux de thèse.

Une source laser Yb est par ailleurs un outil idéal pour la photoionisation de molécules où de fortes intensités ne sont pas requises.

Pour optimiser la génération d'XUV avec une telle source, il est nécessaire de connaître tous les mécanismes essentiels de l'HHG. Nous allons donc décrire tout d'abord la réponse de l'atome (ou molécule) unique, avant de décrire la réponse macroscopique d'un ensemble d'atomes dans un jet de gaz. Ceci nous donnera donc un dimensionnement de nos paramètres de focalisation et de la taille de notre jet de gaz. De là, découlera une géométrie de notre chambre de génération et du pompage associé. Enfin, nous présenterons les résultats expérimentaux optimaux qui nous ont permis d'atteindre un flux record de 1.9 mW à 18 eV. Cette optimisation s'est faite successivement d'abord par la maximisation de la réponse macroscopique par contrôle précis des paramètres du jet de gaz puis par l'amélioration de la réponse atomique par diminution de la longueur d'onde centrale de génération. En fin de chapitre, nous présenterons aussi les résultats préliminaires de post-compression du 515 nm qui nous a permis d'améliorer la source.

II. 2 Modélisation semi-classique de l'HHG

La description semi-classique a été faite la première fois au début des années 1990 [Corkum 93]. Elle résume l'HHG en un mécanisme simple en trois étapes. Ce schéma explique à lui seul la majorité des phénomènes observés comme le plateau ou la coupure du spectre HHG.

Le modèle en trois étapes Contrairement au régime linéaire, ou non-linéaire d'ordre faible, où l'électron oscille autour de sa position d'équilibre, la dynamique de l'électron sous l'effet du champ électrique laser dans l'HHG est plus spectaculaire. Les étapes de ce mécanisme, schématisées dans la figure 6.5, sont :

(a) L'ionisation tunnel. Lorsque le champ électrique laser est suffisamment important pour abaisser significativement la barrière de potentiel coulombien de l'atome, l'électron a une probabilité de s'échapper par ionisation tunnel.

(b) L'accélération. Les électrons, libérés par ionisation tunnel, sont alors soumis aux champs laser et ionique. Cependant dans le cas d'impulsions de forte intensité, l'action du potentiel ionique est bien souvent négligée : c'est l'approximation de champ fort (SFA pour Strong-Field Approximation [Lewenstein 94]) dans laquelle les électrons acquièrent une grande énergie cinétique.

(c) La recombinaison. Le champ électrique s'inversant lors du demi-cycle optique suivant l'ionisation, les électrons vont donc changer de direction et certains reviennent dans le cœur ionique. Ils ont alors une probabilité de recombiner avec leurs atomes parents et libèrent l'énergie accumulée lors la propagation en émettant un photon. C'est cette dernière étape qui génère le spectre XUV : la grande énergie cinétique accumulée lors de la propagation dans le continu permet de générer des photons de grande énergie jusque dans la gamme de l'XUV.

Trajectoires électroniques, coupure. Les trajectoires adoptées par les électrons lors de leur échappée dans le continu influent grandement sur le spectre XUV généré. En effet, l'énergie de

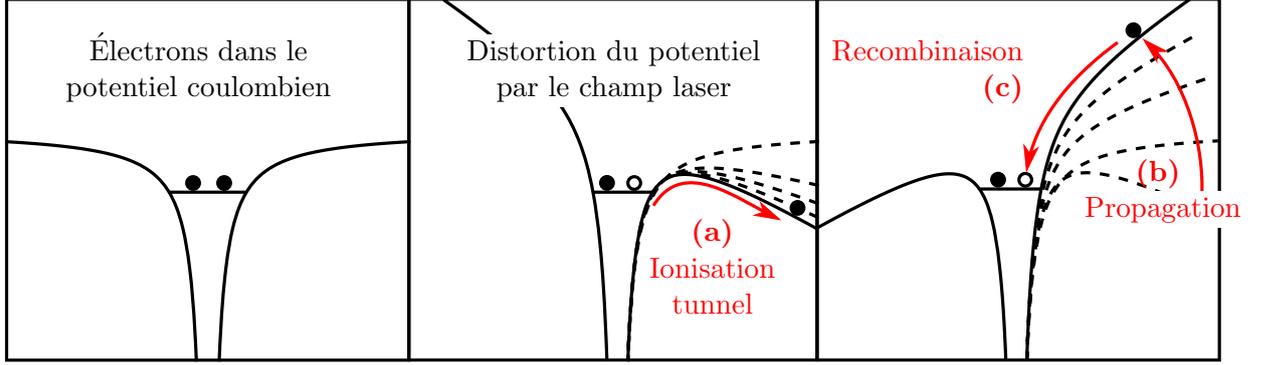


Figure 6.5 – Modèle en 3 étapes avec (a) l'ionisation, (b) la propagation et (c) la recombinaison

photon finalement émis est :

$$\hbar\omega = I_p + E_c \quad (6.1)$$

où I_p est le potentiel d'ionisation de l'atome et E_c est l'énergie cinétique accumulée lors de la propagation guidée par le champ laser. Selon le moment exact de l'ionisation t_i , l'électron recombinera plus au moins tardivement à t_r . Ainsi, dans le cadre SFA, l'énergie cinétique E_c accumulée dépendra du champ électrique ressenti par l'électron entre t_i et t_r .

Dans l'approximation de champ fort, l'électron est soumis seulement au champ laser \vec{E} . Une modélisation classique de l'interaction en termes de trajectoires électroniques est alors possible. Prenant par exemple une impulsion polarisée linéairement selon \vec{x} , cette modélisation décrit un électron ionisé au temps t_i en $x = 0$, donnant lieu à la génération d'un photon harmonique lorsque l'électron revient en $x = 0$ au temps t_r . La dynamique de l'électron de masse m_e et de charge $-e$ entre t_i et t_r est alors régie par l'équation de Newton $m_e\ddot{x} = -eE \cdot x$ dont l'intégration détermine la trajectoire. Nous présentons les différentes trajectoires possibles dans le graphe en figure 6.6.

Tout d'abord, nous constatons que l'ensemble des trajectoires créées lors d'un cycle optique contient une large gamme d'énergie cinétique, qui, libérée sous forme de photons lors de la recombinaison, créera le spectre harmonique.

Sur l'ensemble des énergies cinétiques associées aux trajectoires, nous observons qu'une trajectoire particulière maximise l'énergie cinétique accumulée par l'électron. Cette trajectoire donne l'énergie de photon maximale : c'est la coupure. La coupure dépend du potentiel d'ionisation de l'atome I_p et de l'énergie pondéromotrice du laser U_p selon [Corkum 93] :

$$\hbar\omega_{max} = I_p + 3.17U_p \quad (6.2)$$

$$\text{où } U_p[\text{eV}] = 9.33 \times I[10^{14}\text{W/cm}^2] \times \lambda^2[\mu\text{m}^2] \quad (6.3)$$

Par (6.3), une coupure plus élevée sera atteinte pour une intensité I plus élevée ou en prenant des longueurs d'onde λ plus grandes.

Pour les énergies de photons plus faibles que la coupure, nous observons deux trajectoires

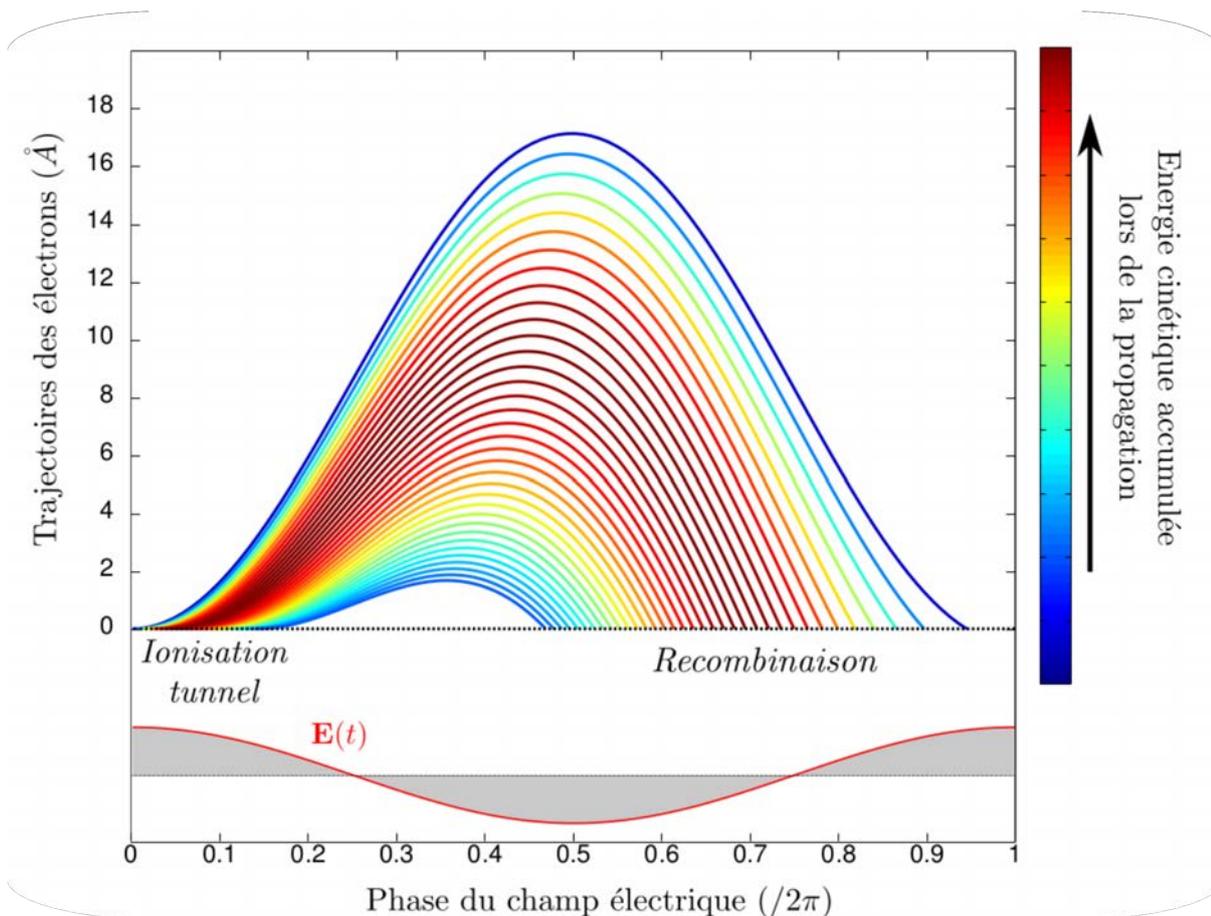


Figure 6.6 – Trajectoires électroniques des électrons pour une intensité de $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ à 800 nm . La couleur des trajectoires représente l'énergie cinétique acquise par l'électron au moment de la recombinaison sur l'ion parent. Le champ électrique est représenté en grisé. La figure est tirée de la thèse de Julien Higuët.

possibles menant à la même énergie cinétique. Par exemple sur la figure 6.6, deux trajectoires ont une couleur bleue selon l'échelle des couleurs en énergie. Une des deux trajectoires passe peu de temps dans le continuum (environ 1 demi-cycle optique) avec une faible excursion (moins de 2 \AA), tandis que l'autre passe presque tout le cycle optique dans le continuum avec un excursion de plus de 16 \AA . De façon générale, les trajectoires sont divisées en deux catégories :

- les trajectoires *courtes*, qui passent peu de temps dans le continu et restent proches de l'ion parent,
- les trajectoires *longues*, qui restent longtemps dans le continu et s'éloignent beaucoup de l'ion parent.

Comme nous le verrons plus tard, ces deux ensembles de trajectoires auront des propriétés différentes, notamment dans la phase accumulée lors de leur propagation. Néanmoins, et de façon importante, on note que l'ensemble du processus HHG, de l'ionisation à la recombinaison, est restreint à une échelle de temps inférieure au cycle optique. C'est donc un processus extrêmement bref, s'exprimant à l'échelle attoseconde.

Vision quantique de l'HHG Si le modèle précédent en trois étapes donne les principales caractéristiques des spectres HHG, nous ne pouvons pas oublier la réalité d'un objet purement quantique qu'est l'électron. Aussi, un premier traitement quantique est paru peu après la publication du modèle en trois étapes [Lewenstein 94], associant une fonction d'onde dépendante du temps $|\psi(t)\rangle$ à la dynamique électronique. La description reste toutefois très similaire au modèle en trois étapes.

Nous nous plaçons dans l'approximation de champ fort, négligeant donc l'influence du potentiel coulombien lors de la propagation de l'électron, et négligeant aussi la déplétion de l'état fondamental lors de la recombinaison. En résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps associée à $|\psi(t)\rangle$, nous avons accès à une formule analytique du dipôle oscillant $\mathbf{x}(t) = \langle \psi(t) | \hat{\mathbf{x}} | \psi(t) \rangle$:

$$\mathbf{x}(t) = -i \int_0^t dt' \int d^3\mathbf{p} \underbrace{\mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t)}}_{\text{recombinaison}} \times \underbrace{e^{iS(\mathbf{p},t,t_i)}}_{\text{propagation}} \times \underbrace{\mathbf{E}(t_i)\mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_i)}}_{\text{ionisation}} \quad (6.4)$$

avec \mathbf{E} le champ électrique et son potentiel vecteur associé \mathbf{A} . Le dipôle quantique encode clairement les trois étapes du processus : l'ionisation à l'instant t_i où $\mathbf{E}(t_i)\mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_i)}$ représente la transition lié-continu, la propagation et la recombinaison au temps t_r avec l'amplitude $\mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t)}$ de transition continu-lié. Il est à noter que le terme de propagation contient avant tout un terme de phase $S(\mathbf{p}, t, t_i)$ qui correspond à une intégrale d'action le long de la trajectoire sélectionnée :

$$S(\mathbf{p}, t, t_i) = - \int_{t_i}^t \left[\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'))^2}{2} + I_p \right] dt' \quad (6.5)$$

Ce terme de phase dépendant de trois paramètres \mathbf{p} , t et t_i est rapidement variable et amène donc une contribution en moyenne nulle au dipôle, excepté si l'intégrale d'action varie lentement autour des trois paramètres [Lewenstein 94]. Ainsi, s'il satisfait les conditions dites du point selle, où les dérivés partielles de S par rapport à \mathbf{p} , t et t_i sont nulles, et amènent une contribution significative à $\mathbf{x}(t)$. Ces trois conditions donnent alors les trajectoires électroniques, incluant les temps d'ionisation t_i et de recombinaison t_r ainsi que leur énergies respectives [Salières 01].

Le spectre harmonique est directement obtenu en prenant la transformée de Fourier du dipôle. Pour l'harmonique d'ordre q associé à la pulsation $\omega_q = q\omega$, nous avons :

$$d_{q\omega} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_r \mathbf{x}(t_r) e^{i\omega_q t_r} \quad (6.6)$$

$$= -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt_r e^{i\omega_q t_r} \int_0^{t_r} dt \int d^3\mathbf{p} \underbrace{\mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t)}}_{\text{recombinaison}} \times \underbrace{e^{iS(\mathbf{p},t,t_i)}}_{\text{propagation}} \times \underbrace{\mathbf{E}(t_i)\mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_i)}}_{\text{ionisation}} \quad (6.7)$$

Ainsi, aux phases des dipôles de recombinaison et d'ionisation près, la phase totale de l'harmonique q sera :

$$\varphi(\mathbf{p}, t, t_i) = \omega_q t_r + S(\mathbf{p}, t, t_i) \quad (6.8)$$

$$= \omega_q t_r - \int_{t_i}^{t_r} \left[\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'))^2}{2} + I_p \right] dt' \quad (6.9)$$

Réponse simplifiée du dipôle harmonique. L'expression obtenue du dipôle harmonique par le calcul quantique dans l'équation 6.7 est très générale mais reste a priori opaque. Nous souhaitons obtenir une forme simplifiée, plus intuitive, de ce dipôle nous donnant une meilleure compréhension du phénomène en fonction des différents paramètres, notamment de l'intensité.

Nous souhaitons obtenir une forme du dipôle en

$$d_{q\omega} = d_{0,q\omega} e^{i(q\omega t + \varphi_q)} \quad (6.10)$$

où $d_{0,q\omega}$ et φ_q sont respectivement l'amplitude et la phase du dipôle harmonique.

Amplitude du dipôle harmonique La génération d'harmoniques d'ordre élevé est extrêmement sensible à l'intensité. Une intensité plus grande va permettre généralement de relâcher plus d'électrons dans le continuum. Plus d'électrons pourront ainsi recombiner, ce qui aura tendance à augmenter le flux XUV. Cependant, si le niveau fondamental est trop déplété, la contribution à $|\psi(t)\rangle$ au moment de la recombinaison est négligeable, si bien que la recombinaison dans cet état ne pourra pas avoir lieu, diminuant ainsi fortement l'efficacité. Il a été montré expérimentalement que la dépendance en intensité d'une composante harmonique suit typiquement une loi en puissance de la forme $I^{q_{\text{eff}}}$ avec $q_{\text{eff}} = 4$ [Catoire 16], jusqu'à des intensités de l'ordre de 3×10^{14} W/cm². Cette intensité limite dépend en réalité du gaz générateur, de la longueur d'onde de l'impulsion ainsi que de sa durée.

Phase approchée du dipôle harmonique La phase du dipôle harmonique de l'équation 6.9 présente une dépendance évidente en \mathbf{A}^2 , et est donc a priori linéaire avec l'intensité I .

Une étude menée par Varjù [Varjù 05] a clairement établi la dépendance de la phase de l'harmonique avec l'intensité en résolvant les équations du point selle. Nous présentons en figure 6.7 les résultats obtenus par Varjù pour l'harmonique 19 du 800 nm dans l'argon pour des intensités variant de 0.2×10^{14} W/cm² à 3.5×10^{14} W/cm². En-deçà de 0.5×10^{14} W/cm², la phase des trajectoires courtes et longues sont les mêmes car elles sont dans la coupure. Puis nous commençons à obtenir une nette séparation de l'évolution de la phase de dipôle en fonction de I , et la phase de chaque trajectoire évolue linéairement avec I . Les trajectoires longues ont une pente bien plus importante ($\sim -23 \times 10^{-14}$ rad.cm²/W) que les trajectoires courtes ($\sim -0.5 \times 10^{-14}$ rad.cm²/W).

En écrivant la phase du dipôle comme un simple polynôme d'ordre 1, nous avons :

$$\varphi_q^{[l,c]} = \varphi_{0,q}^{[l,c]} - \alpha_q^{[l,c]} \times I \quad (6.11)$$

où les indices $[l, c]$ se réfèrent aux trajectoires courtes $[c]$ et longues $[l]$. Il est intéressant de noter qu'il est possible de déterminer la phase des dipôles par le calcul purement classique des trajectoires en remplacement directement l'action par l'énergie cinétique dans le calcul de la phase. Nous observons d'ailleurs un très bon accord des calculs classiques et quantiques en figure 6.7, notamment avec les trajectoires longues.

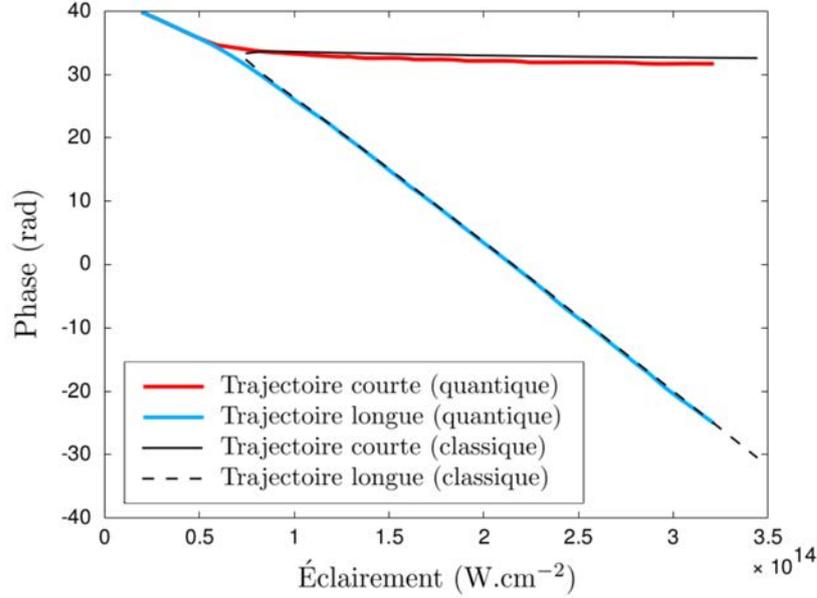


Figure 6.7 – Variation de la phase de l'harmonique 19 générée dans l'argon à 800 nm, en fonction de l'intensité pour les trajectoires courtes et longues (calculs quantiques extraits de Varju 2005). La figure est tirée de la thèse de Julien Hiquet.

Gaarde *et al.* [Gaarde 02] a généralisé la dépendance de la phase du dipôle avec l'intensité pour différents gaz, et a toujours observé les mêmes ordres de grandeurs de valeurs de phase pour les trajectoires courtes ($\alpha_q^{[c]} \sim 0.5 \times 10^{-14}$ rad.cm²/W) et longues ($\alpha_q^{[l]} \sim 20 \times 10^{-14}$ rad.cm²/W). Cette phase du dipôle atomique jouera un rôle important notamment dans la réponse macroscopique du milieu générateur.

Finalement, nous pouvons écrire le dipôle harmonique en fonction de l'intensité de façon relativement simple :

$$d_{q\omega} \propto I^4 e^{i\alpha I} \quad (6.12)$$

Structure harmonique du spectre. Nous avons montré précédemment que les électrons accumulant de l'énergie cinétique le long de leur trajectoire produisaient l'ensemble du spectre harmonique. Ceci explique la production de la large gamme spectrale XUV produite, mais pas la forme en peigne de fréquences impaires du spectre harmonique .

L'origine de cette forme du spectre provient d'interférences de l'XUV produit à différents moments de l'impulsion laser. Les trajectoires montrés dans la figure 6.6 démarrent entre 0 et $T_0/2$, où T_0 est la période de l'impulsion fondamentale. Ce processus se répète au demi-cycle suivant, entre $T_0/2$ et T_0 , là où le champ électrique est opposé. Ces nouvelles trajectoires

électroniques iront cependant dans le sens opposé à celles issues du demi-cycle précédent et produiront donc un champ électrique XUV de signe opposé au précédent.

Ainsi nous superposons un premier champ généré à t et un second généré à $t + T_0/2$ de signe opposée, chacun de pulsation $q\omega$:

$$E_{q\omega}(t) = E_0 e^{iq(2\pi t/T_0 + \phi)}, \text{ généré à } t \quad (6.13)$$

$$E_{q\omega}(t + T_0/2) = -E_0 e^{iq(2\pi(t+T_0/2)/T_0 + \phi)}, \text{ généré à } t + T_0/2 \quad (6.14)$$

Les deux champs électriques se somment et donnent :

$$E_{q\omega}(t) + E_{q\omega}(t + T_0/2) = E_0(1 - e^{iq\pi})e^{2\pi iq(t/T_0) + \phi} \quad (6.15)$$

$$= E_0(1 - (-1)^q)e^{2\pi iq(t/T_0) + \phi} \quad (6.16)$$

Nous remarquons que si l'harmonique est paire ($q = 2p$), les deux champs s'annulent, et seules les harmoniques impaires interfèrent donc de manière constructive. Ainsi sur la durée d'un cycle optique, la somme des deux sources cohérentes de signes opposés mène donc à l'annulation des harmoniques paires.

Grâce à cette modélisation, nous pouvons comprendre plus en détail la construction du spectre harmonique au cours de l'impulsion. Nous décrivons alors le champ électrique XUV E_{HHG} comme une superposition de 15 harmoniques consécutives, en prenant en compte le champ XUV de signe opposé au demi-cycle suivant :

$$E_{HHG} = \sum_{q=1}^{15} E_{q\omega} \quad (6.17)$$

$$= 1/15 \sum_{n=1}^{15} E_0^{q_{eff}} \left\{ \underbrace{\cos(2\pi q(t/T_0) + \phi)}_{\text{généré à } t} + \underbrace{\cos(2\pi q((t + T_0/2)/T_0) + \phi + \pi)}_{\text{généré à } t+T_0/2} \right\} \quad (6.18)$$

où E_0 est l'enveloppe gaussienne du champ initial et q_{eff} est la non-linéarité effective égale à 4. La phase ϕ est la même quelque soit l'ordre harmonique considéré et vaut ici -0.01π pour être proche du maximum du champ. Le fait que la phase soit la même pour toutes les harmoniques est très importante pour toute la discussion suivante.

Dans la figure 6.8 (a) nous traçons le champ initial E_0 et le champ harmonique simulé E_{HHG} uniquement durant une porte temporelle P longue d'un quart de période $0.25 \times T_0$. Dans la figure 6.8 (b), nous traçons la densité spectrale définie par le carré de la valeur absolue de la transformée de Fourier temporelle de E_{HHG} multipliée la porte temporelle P :

$$S(\omega) = |\mathbf{TF}[P \cdot E_{HHG}]|^2 \quad (6.19)$$

Nous nous apercevons que le spectre est large et s'étend jusqu'à la 15^{ème} harmonique, sans

présenter de structures piquées sur les harmoniques impaires. Par les propriétés de la transformée de Fourier, nous notons que la durée $\delta\tau$ de l'impulsion XUV sur un demi-cycle optique est directement liée à l'extension spectrale XUV $\Delta\omega$ par l'équation :

$$\delta\tau \cdot \Delta\omega \sim 1 \quad (6.20)$$

Plus l'impulsion XUV sur un demi-cycle est brève, plus l'extension spectrale sera grande. Et inversement si la phase spectrale est constante sur le spectre. Nous notons d'ailleurs que nous pouvons générer, grâce à l'HHG, une impulsion unique de durée bien inférieure au cycle optique initial $\delta\tau = T_0/30 \sim 100$ attosecondes, si nous limitons la génération à un demi-cycle optique. La génération d'impulsion attoseconde unique est une des principales sources de motivation de l'HHG, car cette dernière est la seule atteignant de telles résolutions temporelles.

Dans la figure 6.8 (c), nous avons pris une porte temporelle P de durée $1 \times T_0$ pour prendre en compte la génération de l'impulsion attoseconde suivante. Dans le spectre obtenu en Fig. 6.8 (d), nous voyons directement que le spectre se structure et toutes les harmoniques paires disparaissent. Les harmoniques impaires s'additionnent de manière cohérente et l'intensité croît au carré du nombre d'impulsion (ici 2 fois plus d'impulsions, donc une augmentation d'intensité d'un facteur 4). L'extension du spectre $\Delta\omega$ ne varie pas (car liée à la durée de génération d'une impulsion XUV $\delta\tau$), tandis que la largeur de modulation $\delta\omega$ est reliée à la durée totale $\Delta\tau$ durant laquelle l'ensemble des impulsions est générée par :

$$\Delta\tau \cdot \delta\omega \sim 1 \quad (6.21)$$

Cet effet s'amplifie lorsque nous effectuons la TF sur toute la durée de l'impulsion, montré en figure 6.8 (e). Le spectre ne se compose que d'harmoniques impaires de faible largeur spectrale, dont l'amplitude croît selon le carré du nombre de cycles.

Les interférences entre les champs harmoniques produits à chaque demi-cycle expliquent ainsi la structure en harmonique impaires intenses lors de l'HHG.

II. 3 Réponse macroscopique de l'HHG

Nous avons montré dans le paragraphe précédent les principales caractéristiques de l'HHG issu de l'émission d'un atome. Cependant, dans des conditions réelles, l'XUV est généré dans un ensemble d'atomes constituant le jet de gaz. La propagation de l'XUV et du laser auront une importance fondamentale dans l'efficacité XUV, notamment en raison du problème d'accord de phase qui existe dans tout processus non-linéaire.

II. 3. a Modèle simpliste du maximum d'efficacité de la réponse macroscopique

Pour comprendre les principaux enjeux de la réponse macroscopique, nous allons introduire le principe d'accord de phase et de limite d'absorption.

Importance de la phase temporelle entre émetteurs. Pour traiter de l'importance de la cohérence entre différentes sources, nous considérons d'abord deux sources monochromatiques

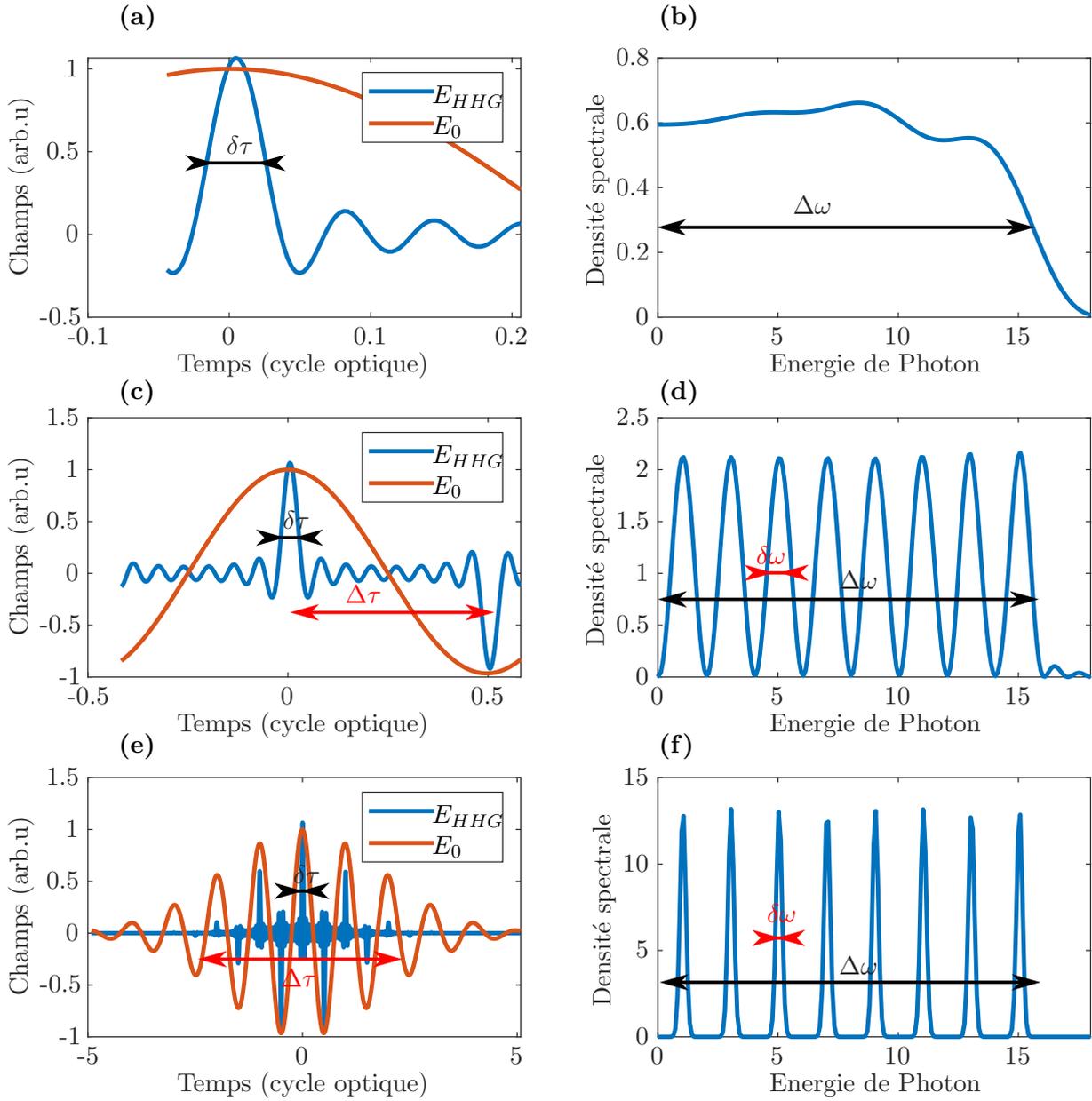


Figure 6.8 – Champ électrique (a,c,e) et spectre (b,d,f) issu de l'HHG pour trois portes temporelles différentes : $0.25 T_0$ (a,b), $1 T_0$ (c,d) et $10 T_0$ (e,f).

associés à deux champs électriques de même pulsation ω , et de même amplitude E_0 , mais déphasé temporellement de ϕ . La somme des deux champs s'écrit :

$$E_{tot} = \underbrace{E_0 e^{i\omega t}}_{\text{Source 1}} + \underbrace{E_0 e^{i(\omega t + \phi)}}_{\text{Source 2}} \quad (6.22)$$

L'intensité maximale dépend alors de la phase temporelle entre les deux sources :

$$I_{max} = |E_{tot}|^2 \quad (6.23)$$

$$= |E_0 e^{i\omega t} + E_0 e^{i(\omega t + \phi)}|^2 \quad (6.24)$$

$$= 2I_0 |1 + \cos(\phi)|^2 \quad (6.25)$$

où $I_0 = E_0^2$ est l'intensité maximale d'une source. Si les deux impulsions sont en phase, *i.e.* si $\phi = 2p\pi$ avec p entier, alors l'intensité maximale des deux sources sera $I_{max} = 4I_0$, donc deux fois plus importante que la somme de deux sources I_0 incohérentes.

Nous généralisons le cas à N sources cohérentes où l'intensité maximale sera :

$$I_0 = \left| \sum_{i=1}^N E_0 e^{i(\omega t + \phi_i)} \right|^2, \text{ où } \phi_i \text{ est la phase de chaque source } i \quad (6.26)$$

$$= N^2 I_0 \text{ si les } \phi_i \text{ sont identiques} \quad (6.27)$$

Ainsi, si les N sources en phase, l'intensité maximale sera bien plus grande que l'intensité maximale des sources prises indépendamment ($\propto NI_0$).

Accord de phase. Nous considérons maintenant la propagation du laser $E_0 \exp(i\omega t - kz)$, où k est le vecteur d'onde relié à la vitesse de phase $v_{\varphi,L} = \omega/k$ dans le milieu. Lors de son passage dans le jet, le champ va créer plusieurs points sources XUV.

Le champ XUV s'écrit $E_{HHG} \exp(iq\omega t - k_q z)$, où k_q est son vecteur d'onde, de vitesses de phase $v_{\varphi,q} = q\omega/k_q$. Pour que le champ XUV se construise le plus efficacement possible, il faut que tous les émetteurs soient en phase. Pour cela il faut que la vitesse de propagation du laser soit la même que celle de l'XUV. Si les émetteurs sont en phase, le champ électrique XUV total sera une somme cohérente de N émetteurs dont l'intensité maximale sera $N^2 I_{HHG}$ où I_{HHG} est l'intensité maximale d'une source.

Nous présentons en figure 6.9 un schéma explicatif de l'accord de phase dans un cas à trois atomes et de l'importance des vitesses de propagation des faisceaux lasers et XUV. Nous remarquons que si la vitesse de l'infrarouge et de l'XUV ne sont pas les mêmes, les trois champs ne se superposeront pas temporellement et l'intensité résultante sera beaucoup plus faible que s'ils étaient bien en phase. Quand ils sont en phase, le pic d'intensité est proportionnel au nombre d'émetteurs au carré (ici 9).

En considérant un milieu homogène de longueur l et de densité d le nombre d'émetteur N est proportionnel au produit densité longueur ($d \cdot l$). L'intensité maximale sera alors proportionnelle au carré du produit densité longueur : $I_{coh} \propto (d \cdot l)^2$

Enfin, si les champs électriques XUV et laser partagent la même vitesse de phase, nous avons une condition d'*accord de phase*. L'accord de phase s'écrit en fonction des vitesses de phase ou des vecteurs d'onde :

$$v_{\varphi,L} = v_{\varphi,q} \iff qk_\omega = k_{q\omega} \quad (6.28)$$

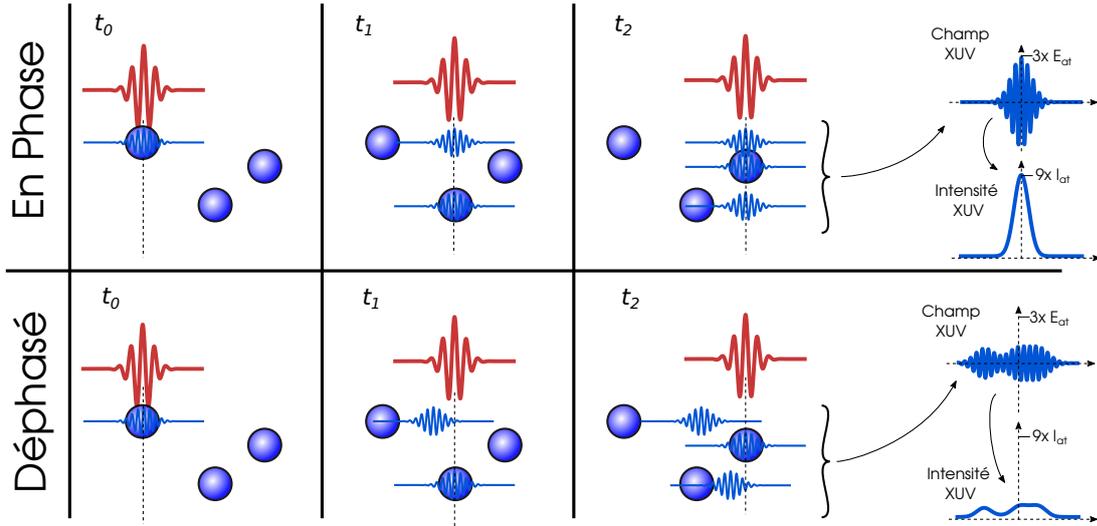


Figure 6.9 – Illustration d'accord de phase dans un cas d'un milieu à trois atomes. Aux temps t_0 , t_1 et t_2 l'infrarouge arrive respectivement sur le 1er, 2ème et 3ème atomes qui vont chacun créer une source XUV. Au bord à droite, nous présentons le champ XUV total issu de la superposition des trois sources et son intensité résultante. En haut, nous avons le cas où les émetteurs sont en phase donnant une intensité proportionnelle au nombre au carré d'émetteurs. En bas, nous présentons le cas où la vitesse de l'XUV et de l'infrarouge ne sont pas les mêmes, menant à une intensité crête XUV beaucoup plus faible. Cette représentation illustre une différence de vitesse de groupe, tandis qu'en réalité, il s'agit d'une différence de vitesse de phase, mais les conclusions restent les mêmes.

Limite d'absorption. La loi de croissance du signal XUV en $(d \cdot l)^2$, lorsqu'il est en phase avec le laser, ne fonctionne que si nous considérons une croissance cohérente. Cependant nous devons considérer aussi l'absorption du gaz. Après avoir traversé un milieu de longueur l , de densité d d'atomes, nous avons une absorption donnant lieu à la transmission T par la loi de Beer-Lambert :

$$T = e^{-\sigma d l} \quad (6.29)$$

où σ est la section efficace d'absorption. Ce terme d'absorption est très important, bien que nous soyons sur des cibles gazeuses, car les sections efficaces d'absorption sont très élevées dans la gamme spectrale de l'XUV produit par HHG. Nous présentons différentes sections efficaces entre 15 et 100 eV en figure 6.10.

Nous observons en général une absorption d'au moins 10^{-17} cm^2 dans la zone des 20-40 eV. Ainsi, sur une propagation de 1 mm dans un gaz de densité $0.25 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($\sim 100 \text{ mbar}$ à 300 K), avec $\sigma = 1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ le signal est diminué de 92 % ! Il faudra donc en général prendre des jets courts et peu denses.

En modélisant une source harmonique où les émetteurs sont tous cohérents, et prenant en compte le terme d'absorption, le signal harmonique s'écrit comme :

$$I_{HHG} = I_{coh} \cdot T \quad (6.30)$$

$$\propto (d \cdot l)^2 e^{-\sigma \cdot d \cdot l} \quad (6.31)$$

Cette fonction est représentée dans la figure 6.11. Elle est d'abord croissante selon le carré du produit densité longueur $d \cdot l$ jusqu'à présenter un maximum en $l \cdot d = 2/\sigma$ avant de décroître.

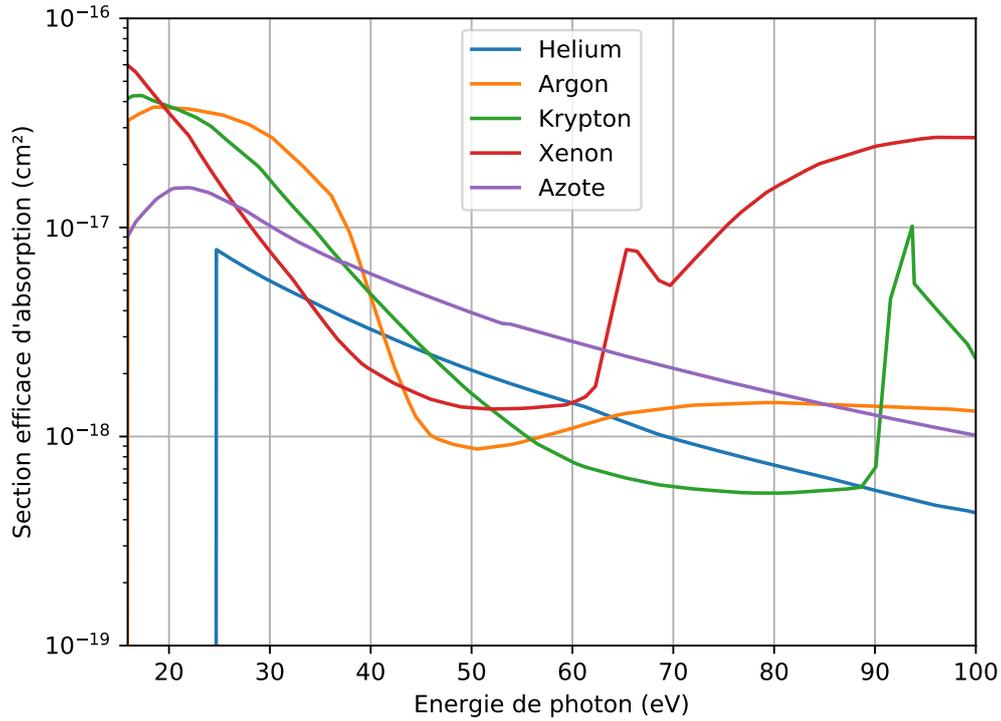


Figure 6.10 – Section efficace d'absorption des 4 gaz nobles les plus utilisés dans l'HHG (He, Ar, Kr, Xe) et de l'azote entre 15 et 100 eV.

Le produit longueur densité optimisant le signal est alors donné par :

$$(d \cdot l)_{opt} = 2/\sigma \quad (6.32)$$

$$\text{conduisant au maximum d'intensité : } I_{HHG,max} = 4/\sigma^2 \exp(-2) \quad (6.33)$$

En prenant un milieu de longueur donnée, nous augmenterons alors progressivement sa densité jusqu'à atteindre le maximum défini par la section d'absorption σ selon (6.33). Nous notons d'ailleurs que la même position du maximum s'obtient pour un produit densité-longueur donné ; soit le milieu est dense et court, soit diffus et long.

Avec un modèle basique d'émission cohérente et d'absorption, nous saisissons de suite les enjeux de l'optimisation de la réponse macroscopique : essayer de générer en phase pour profiter de la croissance en $(d \cdot l)^2$ jusqu'à être limité par le maximum d'absorption défini par la section d'absorption.

Si l'absorption est facile à modéliser, la cohérence est elle plus difficile. Nous allons à présent détailler l'ensemble des termes intervenant dans l'accord de phase.

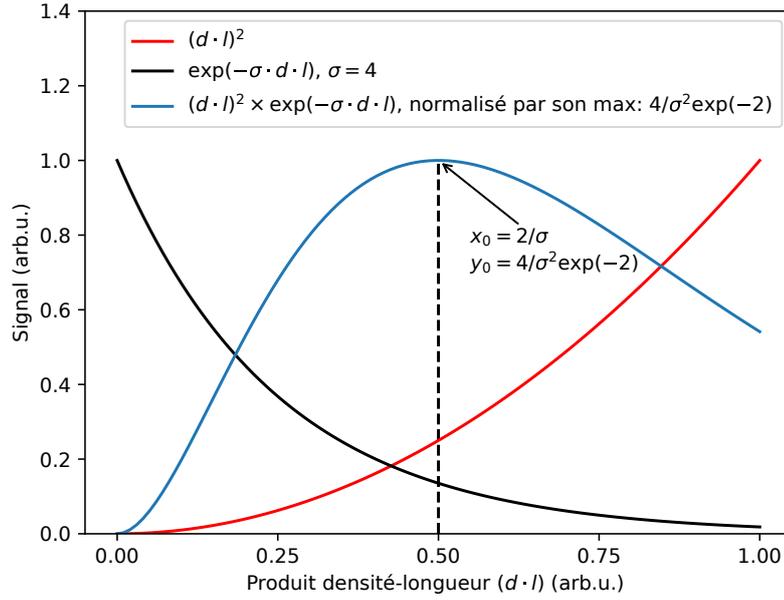


Figure 6.11 – Modélisation simple du signal harmonique en supposant une croissance quadratique en fonction du produit densité-longueur ($d \cdot l$) et une absorption suivant la loi de Beer-Lambert. Le maximum du signal est atteint pour $(d \cdot l) = 2/\sigma$, atteignant une valeur maximale $4/\sigma^2 \exp(-2)$.

II. 3. b Accord de phase 1D dans l'HHG

Lors de l'HHG, différents termes de phase interviennent dans la condition d'accord de phase. Nous présenterons d'abord le cas de propagation 1D en montrant les principaux éléments. Les quatre termes principaux de l'accord de phase sont [Balcou 97] :

- la dispersion atomique du milieu, liée à l'indice optique $n(\omega)$,
- la dispersion électronique, liée à la création d'électrons dans le milieu,
- la phase de Gouy, phase géométrique liée à la focalisation,
- et la phase du dipôle harmonique, intrinsèque au processus de génération et liée à la phase accumulée par l'électron lors de sa propagation dans le continu.

Dispersion atomique du milieu Lorsque le laser de pulsation ω se propage dans le milieu générateur, il ressent un indice différent de celui de l'harmonique d'ordre n , d'énergie de photon $q\omega$ où q est l'ordre harmonique. Dans le visible et les gaz nobles, l'indice optique augmente avec ω et est toujours supérieur à 1, tandis que dans l'XUV, l'indice optique peut être plus petit que 1, ce qui est assez contre-intuitif sachant que l'indice du vide vaut 1. Nous noterons la différence d'indice entre le fondamental et le XUV $\Delta\delta$ où $\Delta\delta > 0$. L'indice n est défini pour une densité de gaz soumis à une pression d'un atmosphère : $d_0 = 2.5 \times 10^{19}$ atomes/cm³.

La dispersion effective entre les deux longueurs d'onde est proportionnelle à la densité locale d . Ainsi, la différence d'indice effectif sera $(d/d_0 \times \Delta\delta)$. Le désaccord de phase entre le laser de

pulsation ω et l'harmonique d'ordre q de pulsation $q\omega$ liée à la dispersion atomique s'écrit donc :

$$\delta k_{\text{disp}} = qk_{\text{disp}}(\omega) - k_{\text{disp}}(q\omega) \quad (6.34)$$

$$= \frac{q\omega}{c} \frac{d}{d_0} (n(\omega) - n(q\omega)) \quad (6.35)$$

$$= \frac{q\omega}{c} \frac{d}{d_0} \Delta\delta \quad (6.36)$$

Dispersion électronique Lors de la propagation du champ laser intense, une fraction η des atomes est ionisée. Cette ionisation produit donc un milieu d'électrons libres de densité d_e . Ces électrons libres vont ainsi subir l'effet du champ laser, osciller et créer un courant $\vec{j} = i \frac{d_e e^2}{\omega m_e} \vec{E}$, avec d_e la densité d'électrons, e la charge d'un électron et m_e sa masse. Ce courant produira un terme source $\mu_0 \frac{\partial \vec{j}}{\partial t}$ dans les équations de propagation d'onde de Maxwell, ajoutant ainsi un autre terme dans la relation de dispersion :

$$k_e(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} \quad (6.37)$$

$$\text{avec } \omega_p = \sqrt{\frac{d_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (6.38)$$

Nous remarquons que ω_p ne dépend que de la densité électronique. Ce terme dispersif lié à l'ionisation est important pour les faibles énergies de photon (grandes longueurs d'onde). En effet, pour $\omega < \omega_p$ l'onde ne va plus pouvoir se propager.

Le terme k_e dépend de ω et va donc induire une dispersion :

$$\delta k_{\text{elec}} = qk_{\text{elec}}(\omega) - k_{\text{elec}}(q\omega) \quad (6.39)$$

$$= q \left(\frac{\omega}{c} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} \right) - \frac{q\omega}{c} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{q\omega}\right)^2} \quad (6.40)$$

Typiquement ω vaut 1.8×10^{15} rad/s à $1 \mu\text{m}$ et ω_p vaut 2.5×10^{14} rad/s pour un plasma extrêmement dense d'un bar. En pratique de telles densités électroniques ne sont jamais atteintes en HHG, ce qui nous permet de linéariser l'expression précédente.

$$\delta k_{\text{elec}} = -\frac{1}{2c} \frac{\omega_c^2}{\omega} \left(q - \frac{1}{q} \right) \quad (6.41)$$

En introduisant η , la fraction d'ionisation telle que $\eta = d_e/d$, nous relierons cette dispersion à la densité du milieu :

$$\delta k_{\text{elec}} = -\frac{q\omega}{c} \eta d \frac{1}{2\omega^2} \frac{e^2}{\epsilon_0 m_e} \left(1 - \frac{1}{q^2} \right) \quad (6.42)$$

En plus de créer une dispersion électronique, l'ionisation réduit la population d'atomes neutres et affecte donc la dispersion atomique. La densité de neutres effective est désormais

$d_{\text{eff}} = (1 - \eta)d$ et le terme de phase lié à la dispersion atomique vaut alors :

$$\delta k_{\text{disp}} = \frac{q\omega(1-\eta)d}{c} \Delta\delta \quad (6.43)$$

Gradient de la phase de Gouy Pour effectuer de l'HHG, le laser est focalisé pour atteindre le régime d'intensité de l'ordre de 10^{14} W/cm². Cette focalisation ajoute un terme de phase supplémentaire liée à la variation de la courbure du front d'onde autour du foyer. Cette phase est appelée phase de Gouy. En partant d'un faisceau gaussien focalisé en z_0 , le gradient de la phase $k_{\text{Gouy}} = \frac{\partial\phi_{\text{Gouy}}}{\partial z}$ donne une contribution supplémentaire à l'accord de phase. La valeur de la phase est liée à la longueur de Rayleigh z_R qui est la distance autour du foyer où le faisceau est quasi parallèle. Dans un faisceau purement gaussien, $z_R = \pi w_0^2/\lambda$, où w_0 est le rayon du faisceau en $I(w_0) = I_{\text{max}}/\exp(2)$. Nous négligeons la variation du front d'onde de l'XUV que nous considérons peu divergent. L'influence de la phase de Gouy sur l'accord de phase est donc :

$$\delta k_{\text{Gouy}} = -q \frac{\partial\phi_{\text{Gouy}}}{\partial z} \quad (6.44)$$

$$= -q \frac{\partial}{\partial z} \left(\arctan \left(\frac{z - z_0}{z_R} \right) \right) \quad (6.45)$$

$$= -q \frac{1}{z_R} \frac{1}{1 + ((z - z_0)/z_R)^2} \quad (6.46)$$

Gradient de la phase du dipôle Le dernier terme intervenant est la phase du dipôle d'émission que nous avons présenté précédemment en équation (6.11). Chaque harmonique accumule une phase dépendante de l'intensité I modélisée comme un faisceau gaussien, dont la valeur selon z est une Lorentzienne centrée autour du point focal z_0 . Ainsi le gradient de cette phase donnera une autre contribution à l'accord de phase :

$$\delta k_{\text{Dipôle}} = \frac{\partial\phi_q}{\partial z} \quad (6.47)$$

$$= -\alpha_q \frac{2}{z_R} \frac{z - z_0}{1 + ((z - z_0)/z_R)^2} I(z - z_0) \quad (6.48)$$

Contrairement aux autres contributions de l'accord de phase, ce terme a un signe dépendant des trajectoires considérées et varie aussi selon la position du foyer z_0 par rapport au jet. Nous montrons en figure 6.12 la valeur de la phase de Gouy dépendante de z . Si le foyer se situe avant le jet $z - z_0 < 0$, ce terme sera positif. Dans le cas contraire, ce terme sera négatif.

II. 3. c Accord de phase généralisé

La condition d'accord de phase généralisé s'écrit en prenant en compte toutes les contributions précédentes et s'écrit alors :

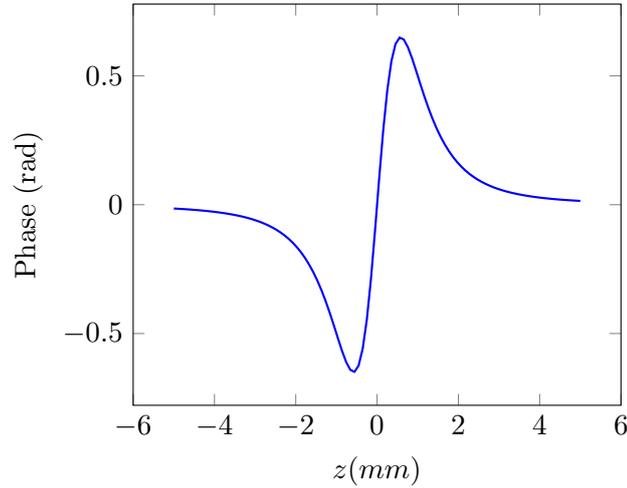


Figure 6.12 – Phase de Gouy pour $z_0=0$ mm, $z_R=1$ mm et $\alpha_q I_0 = 1$

$$\Delta k = 0 \quad (6.49)$$

$$\delta k_{\text{disp}} + \delta k_{\text{elec}} + \delta k_{\text{Gouy}} + \delta k_{\text{Dipôle}} = 0 \quad (6.50)$$

Nous allons ainsi chercher à compenser les contributions entre elles pour assurer l'égalité de l'équation (6.50).

Signe des contributions Pour compenser chacune des phases dans l'accord de phase 6.50, il faut d'abord identifier le signe de chaque contribution. Nous les résumons dans le tableau 6.1 :

δk	Signe
Dispersion atomique	> 0
Dispersion électronique	< 0
Gouy	< 0
Dipôle	< 0 pour $z > z_0$ > 0 pour $z < z_0$

Table 6.1 – Signes des différentes contributions de l'accord de phase généralisé.

Si les δk issus de la dispersion électronique et de la phase de Gouy sont toujours négatifs, ils peuvent être compensés par la dispersion atomique et la phase du dipôle atomique en $z < z_0$. Cependant pour profiter de la forte croissance du signal harmonique avec l'intensité, nous recherchons généralement à placer le jet au foyer du faisceau et la contribution du dipôle s'annule donc. Il ne reste alors plus que la dispersion atomique pour compenser les termes de dispersion électronique et de Gouy.

Cas de la focalisation faible Nous pouvons encore simplifier le problème en supposant que la longueur du milieu générateur est bien plus petite que z_R . C'est d'ailleurs souvent le cas, car si le milieu est trop long :

- une grande partie du milieu sera inutile car l'intensité ne sera pas suffisamment importante pour produire l'HHG,
- le milieu après le foyer sera même un inconvénient majeur car il absorbera l'XUV produit,
- l'accord de phase sera de manière générale difficile à maintenir sur toute la longueur du jet.

Densité d'accord de phase et fraction d'ionisation critique En supposant en plus que ce milieu est situé au foyer z_0 , nous avons alors $\delta k_{\text{Gouy}} = -q/z_R$. Nous simplifions aussi δk_{elec} , en supposant que nous considérons des harmoniques d'ordre élevé, de telle sorte que l'ordre harmonique q est très grand devant 1. Nous avons ainsi $(1 - 1/q^2) \sim 1$.

L'équation d'accord de phase généralisé (6.50) s'écrit donc :

$$0 = \Delta k \quad (6.51)$$

$$\Leftrightarrow 0 = \frac{q\omega}{c} \frac{(1-\eta)d}{d_0} \Delta\delta - \frac{q\omega}{c} \eta d \frac{1}{2\omega^2} \frac{e^2}{\epsilon_0 m_e} - \frac{q}{z_R} \quad (6.52)$$

$$\Leftrightarrow 0 = \frac{q\omega}{c} \frac{d\Delta\delta}{d_0} \left(1 - \eta \left(1 + \frac{d_0 e^2}{2\Delta\delta\omega^2 \epsilon_0 m_e} \right) \right) - \frac{q}{z_R} \quad (6.53)$$

Nous pouvons ainsi trouver une densité d satisfaisant l'équation (6.53). Cette densité d_{AP} est appelée *densité d'accord de phase* et est égale à :

$$d_{AP} = \underbrace{\left(\frac{c}{\pi w_0 \omega} \right)^2}_{\text{Focalisation}} \underbrace{\frac{d_0}{2\Delta\delta}}_{\text{Indice}} \underbrace{\frac{1}{1-\eta/\eta_c}}_{\text{Ionisation}} \quad (6.54)$$

où on a défini η_c la fraction d'ionisation critique :

$$\eta_c = \frac{1}{\left(1 + \frac{d_0 e^2}{2\Delta\delta\omega^2 \epsilon_0 m_e} \right)} \quad (6.55)$$

La densité d_{AP} n'est définie que pour $\eta < \eta_c$: pour des fractions d'ionisation supérieures à η_c , l'accord de phase ne peut pas être réalisé. Pour $\eta < \eta_c$, la densité d_{AP} est fonction croissante de η : plus le milieu est ionisé, plus la densité doit être augmentée. Lorsque η devient proche de η_c , la densité devient même quasiment impossible à obtenir.

Il est intéressant d'étudier le lien de d_{AP} et de η_c avec les différents paramètres. Ils dépendent chacun notamment de la différence d'indice $\Delta\delta$ entre le fondamental et l'XUV. Ils dépendent alors de l'énergie de photon à laquelle nous voulons maximiser le signal. Si $\Delta\delta$ a généralement une évolution plutôt lente avec la pulsation ω , il peut présenter des variations fortes proche de I_p et d'autres résonances. Ainsi d_{AP} pourra varier fortement dans ces régimes particuliers.

d_{AP} dépend aussi beaucoup de la surface de la tâche focale πw_0^2 normalisée par la limite de diffraction à la longueur d'onde $\lambda \sim c/\omega$ donnant le premier terme de l'équation (6.54) $(c/(\pi w_0 \omega))^2 \sim (\lambda/w_0)^2$. Pour une focalisation forte où la tâche focale est significativement diminuée, la phase de Gouy augmente de manière quadratique, et il faut compenser par une

dispersion atomique bien plus élevée. Cela montre que pour une forte focalisation, une grande densité est nécessaire.

Enfin η_c a aussi une dépendance en ω^2 , le carré de la pulsation du laser. η_c augmente avec ω traduisant le fait qu'un laser UV à grand ω sera beaucoup moins perturbé par la dispersion électronique qu'une impulsion infrarouge à faible ω . Pour souligner l'importance de la variation de η_c avec ω , nous présentons dans le tableau 6.2 les valeurs de η_c , ainsi que celles de $\Delta\delta$ pour les quatre premières harmoniques d'un laser Yb ($\lambda = 1030\text{nm}$, $\omega = 2\pi c/\lambda = 1.8 \cdot 10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$). Nous avons déterminé les indices optiques en utilisant les références CXRO [Henke 93] autour de 25 eV dans l'argon.

λ (nm)	ω (eV)	$\Delta\delta$	η_c
1030	1.204	$5.0 \cdot 10^{-4}$	4%
515	2.407	$7.1 \cdot 10^{-4}$	17%
343	3.612	$5.7 \cdot 10^{-4}$	30%
257	4.815	$6.2 \cdot 10^{-4}$	45%

Table 6.2 – Tableau de la différence d'indice optique autour de 25 eV dans l'argon et de l'ionisation critique η_c pour les quatre premières harmoniques d'un laser Yb :YAG.

L'indice optique ne varie presque pas, tandis que que l'ionisation critique varie énormément pour atteindre des valeurs très élevées dans l'UV. Nous sommes alors bien moins perturbés par l'ionisation dans l'UV que dans l'infrarouge.

Validité du modèle et ordres de grandeur Nous avons déterminé par la formule (6.54) la pression d_{AP} d'accord de phase parfait. Or pour avoir une réponse optimisée du milieu, le produit longueur-densité optimal doit valoir $(d \cdot l)_{opt} = 2/\sigma$ où σ est la section efficace d'absorption (voir équation 6.33). Nous en déduisons alors la longueur optimale $l_{opt} = 2/(d_{AP}\sigma)$. Cette modélisation est valide tant que $l \ll z_R$. Pour vérifier la validité de notre procédure et estimer des ordres de grandeur, nous partons d'un cas typique où nous générons une harmonique autour de 25 eV à partir d'un laser de longueur centrale à 1030 nm, dont les impulsions ont une énergie de 300 μJ et une durée de 130 fs. Pour atteindre le régime d'intensité de 10^{14} W/cm^2 nécessaire pour l'HHG, nous focalisons notre impulsion sur une tâche de rayon $w_0 = 25 \mu\text{m}$. À partir de w_0 , nous déterminons la longueur de Rayleigh z_R puis la densité optimisant l'accord de phase d_{AP} à $\eta = 0$ grâce à la valeur de $\Delta\delta$. Grâce à la valeur de section efficace d'absorption de l'argon à 25 eV σ nous retrouvons alors la longueur optimale l_{opt} .

λ	$n\omega$	σ	w_0	z_R	d_{AP} à $\eta=0$	l_{opt}
1030 nm	25 eV	$3.4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$	25 μm	1.9 mm	$4.0 \cdot 10^{18} \text{ atomes/cm}^3$	145 μm

Table 6.3 – Exemple de paramètre d'optimisation d'une harmonique autour 25 eV dans l'argon. Les trois premiers paramètres sont fixés, d'où découle les autres grandeurs.

Dans le tableau 6.3, nous voyons que la longueur d'optimisation l_{opt} est bien plus faible que z_R soulignant le fait que le milieu sera bien plus petit que la longueur typique du profil d'intensité. Ainsi, il est tout à fait justifié de considérer que le milieu est infiniment fin.

Longueur de cohérence, longueur d'absorption et longueur du milieu Si nous avons déterminé l'accord de phase parfait et estimé la longueur parfaite, nous avons une certaine latitude pour rester toujours dans des conditions efficace autour de cette valeur optimale.

Nous introduisons les longueurs de cohérence l_{coh} , d'absorption l_{abs} pour les comparer à la longueur du milieu l :

$$\begin{cases} l_{coh} = \frac{\pi}{\Delta k} \\ l_{abs} = \frac{1}{\sigma d} \end{cases} \quad (6.56)$$

La longueur de cohérence traduit la distance sur laquelle le faisceau XUV est en phase avec le faisceau laser source. Par exemple, si l'accord de phase est parfait, $\Delta k = 0$, et la longueur de cohérence est infinie, *i.e.* tous les émetteurs situés sur toute la longueur du jet sont en phase. La longueur d'absorption est la longueur au bout de laquelle le faisceau XUV est atténué de $1/\exp(1)$ en raison de l'absorption.

Nous pouvons décrire la génération de l'XUV sur la longueur l du jet par un modèle infinitésimal 1D. Nous considérons les émetteurs situés en z et $z+dz$ ayant un dipôle harmonique d_q , de phase instantanée $\Delta k \times (l - z)$. Due à l'absorption, la transmission des dipôles en z est $e^{-(\sigma d/2)(l-z)}$. En intégrant le signal sur l'ensemble du jet, le signal XUV est :

$$I_{HHG} \propto \left| d_q \int_0^l dz e^{i((\Delta k + i\sigma d/2)(l-z))} \right|^2 \quad (6.57)$$

En supposant que la longueur du milieu l est petite devant z_R , Δk devient indépendant de z (la phase de Gouy est constante le long du jet). Nous aboutissons à une formule analytique approchée du signal harmonique :

$$I_{HHG} \propto |d_q|^2 e^{-l/(2l_{abs})} \frac{\cosh(l/(2l_{abs})) - \cos(l/l_{coh})}{(1/l_{coh})^2 + (1/(2l_{abs}))^2} \quad (6.58)$$

Cette formule analytique est dépendante de trois variables (l , l_{abs} et l_{coh}). Nous nous approchons du maximum de $I_{HHG}(l, l_{abs}, l_{coh})$ par une double condition dépendante des trois variables [Constant 99] :

$$l > 3l_{abs} \quad (6.59)$$

$$l_{coh} > 5l_{abs} \quad (6.60)$$

$$(6.61)$$

Ce système équation est un critère fiable pour savoir si la réponse macroscopique est optimisée. Si l'équation (6.59) est très similaire à la version simpliste (6.33), l'équation (6.60) traduit le fait que la cohérence doit se construire suffisamment longtemps avant que l'absorption ne limite l'efficacité du processus.

II. 3. d Corrections de l'accord de phase 1D

Dans la discussion précédente nous avons décrit un cas 1D indépendant du temps qui nous a permis d'aboutir à une bonne compréhension de la majorité des enjeux de l'optimisation de l'HHG. Cependant, certains effets comme la dépendance temporelle lors de la propagation de l'impulsion ou la description 3D de l'accord de phase ne sont pas pris en compte.

II. 3. d.1 Accord de phase dépendant du temps Lors de la propagation d'une impulsion laser intense ultrabrève de quelques dizaines ou centaines de femtosecondes, le milieu s'ionise de manière transitoire au voisinage des maxima du champ laser. Cette ionisation modifie l'accord de phase par l'augmentation de la fraction d'ionisation η et de la dispersion électronique associée. Pour estimer précisément η , nous pouvons calculer un taux d'ionisation $w(t)$ à chaque instant dans le milieu à partir d'un modèle Perelomov-Popov-Terent (PPT) [Perelomov 66], Ammosov, Delone and Krainov (ADK) [Ammosov 86] ou Yudin, Ivanov (YI) [Yudin 01]. Ce taux donnera une fraction d'ionisation dépendante du temps $\eta(t)$ en résolvant l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial \eta(t)}{\partial t} = -w(t)\eta(t) \quad (6.62)$$

$$\text{dont la solution est : } \eta(t) = 1 - \exp\left(-\int_{-\infty}^t w(t)dt\right) \quad (6.63)$$

La densité d'accord de phase sera alors aussi dépendante du temps :

$$d_{AP}(t) = d_0 \left(\frac{c}{\pi w_0 \omega}\right)^2 \frac{1}{2\Delta\delta} \frac{1}{1 - \eta(t)/\eta_c} \quad (6.64)$$

Dans le cas d'un faisceau trop intense, où η devient supérieur η_c à un instant t_c , la densité d'accord de phase ne peut être définie. Au-delà de l'instant t_c , l'accord de phase ne sera plus possible et le XUV ne sera plus généré. L'accord de phase sera alors transitoire. Dans un cas d'intensité plus modérée, où la valeur de η au pic de l'impulsion vaut $0.5\eta_c$, la densité idéale dans le jet sera alors deux fois supérieure à celle du cas sans ionisation. L'effet de l'accord de phase transitoire est généralement assez négatif, car limite une génération efficace sur une fraction de l'impulsion laser. Cependant, en cherchant à maximiser le signal harmonique en augmentant l'intensité, puisque le dipôle harmonique répond en I^4 , il arrive souvent que le flux maximum soit obtenu dans un cas où il y a un accord de phase transitoire.

II. 3. d.2 Accord de phase en 3D Le faisceau laser se propage en réalité dans un milieu à 3 dimensions (x, y, z) , que nous simplifions généralement à deux dimensions en prenant en compte la symétrie cylindrique (r, z) de l'interaction. Ainsi l'accord de phase doit être aussi satisfait selon la dimension radiale r qui influencera principalement sur la divergence des harmoniques.

Divergence des harmoniques La direction de propagation du faisceau XUV se caractérise par son vecteur d'onde \vec{k} . En supposant une symétrie cylindrique, \vec{k} se décompose composantes radiale et longitudinale de normes respectives k_r et k_z . La divergence des harmoniques sera déterminée par l'angle formé entre les deux composantes : $\theta = \arctan(k_r/k_z)$.

Il existe deux principales contributions à la composante radiale k_r . La première est liée à la courbure du front d'onde. Un champ gaussien de symétrie cylindrique a une dépendance radiale en $\exp(-ik_0 r^2/R(z))$ où k_0 est le vecteur d'onde selon z du fondamental, et $R(z) = z/[1 + (z/z_0)^2]$ est le rayon de courbure en z . En une position z , le champ a une phase variant avec r selon $\phi_{\text{Courbure},r} = k_0 r^2/R(z)$. Le vecteur d'onde k_r étant défini par le gradient de la phase radiale, la première composante à k_r est :

$$k_{\text{Courbure},r} = \frac{\partial \phi_{\text{Courbure},r}(r)}{\partial r} = 2k_0 r/R(z) \quad (6.65)$$

La deuxième composante selon r est liée à la phase du dipôle atomique de l'équation (6.11) qui dépend de l'intensité selon : $\varphi_q^{[l,c]} = \varphi_{0,q}^{[l,c]} - \alpha_q^{[l,c]} \times I$. La dépendance radiale de l'intensité d'un faisceau gaussien s'écrit $I(r) = I_0 \exp(-2(r/w_0)^2)$ où w_0 est la taille du faisceau. La variation de I selon r affecte donc aussi la phase instantanée du dipôle. Le gradient de la phase $k_{\text{Dipôle},r} = \frac{\partial \varphi_q(r)}{\partial r}$ dépend aussi naturellement de r et donnera la deuxième contribution à k_r :

$$k_{\text{Dipôle},r} = -4\alpha_q I_0 \frac{r}{w_0^2} e^{-2(r/w_0)^2} \quad (6.66)$$

Ce terme $k_{\text{Dipôle},r}$ apportera alors le second terme dans l'accord de phase selon r , perpendiculaire à la direction de propagation z .

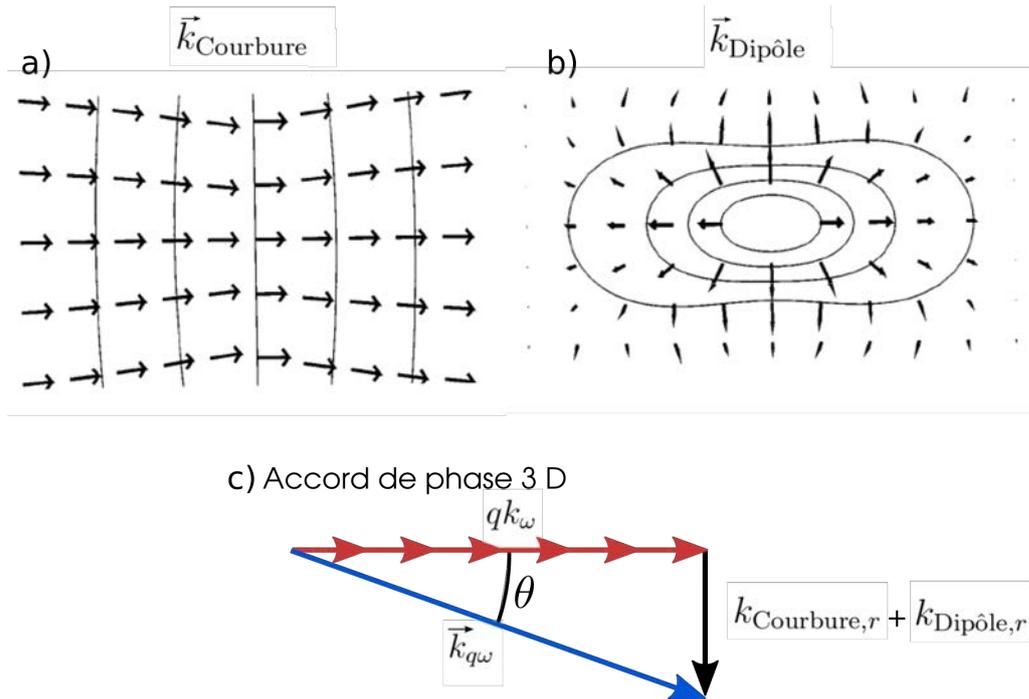


Figure 6.13 – Distribution spatiale dans la région du foyer du vecteur d'onde laser lié à la courbure du front d'onde k_{Courbure} (a) et celui lié à la phase atomique $k_{\text{Dipôle}}$ (b). En fonction de la valeur de ces vecteurs d'onde, le vecteur d'onde de l'XUV $k_{q\omega}$ peut avoir une composante radiale non-nulle. La figure est inspirée de [Balcou 97] et de la thèse de J.F. Hergott.

Ces deux composantes sont présentés en figure 6.13 (a) et (b). Comme montré en figure 6.13 (c), en équilibrant les deux phases $k_{\text{Courbure},r}$ et $k_{\text{Dipôle},r}$, nous obtiendrons alors un accord de phase possible en $r \neq 0$ dépendant de la focalisation du faisceau fondamental et de l'ordre

harmonique considéré.

Perturbation de la propagation du laser En focalisant fortement le laser dans le jet de gaz, nous pouvons perturber la propagation du faisceau fondamental. En effet, lorsque l'intensité est suffisamment élevée, il peut y avoir l'apparition d'un effet Kerr, relié à une non-linéarité d'ordre 3, où le faisceau verra un indice effectif $n = n_0 + n_2 I(r, z, t)$. Cette variation d'indice est donc dépendante des coordonnées spatiales, et modifie donc la propagation du faisceau infrarouge à haute densité et/ou à haute intensité. De même, une trop forte ionisation peut créer une densité électronique suffisamment importante pour aussi fortement perturber la propagation du faisceau et anéantir l'efficacité de l'HHG. Ces contributions donnent alors des termes impossibles à mettre sous forme analytique et seules des modélisations numériques peuvent prédire la propagation du faisceau laser et l'HHG effective dans ces conditions.

III HHG à haute cadence. Lois d'échelle

III. 1 Historique de l'HHG à haute cadence

Les principaux travaux d'HHG ont été effectués avec la technologie laser Ti:Sa dont les caractéristiques typiques des impulsions (1 mJ, 25 fs à 800 nm) permettaient une focalisation relativement douce ($f = 1$ m) dans des jets un plutôt longs (1 cm) et assez peu denses. Les flux obtenus par ces sources sont importants (voir dans le graphe 6.4, par exemple [Hergott 02, Takahashi 02, Constant 99]). Cependant, ces sources ne sont pas adaptées à toutes les expériences, car de nombreuses applications cherchent à avoir un taux de répétition très élevée. Sur cible solide par exemple, la technique ARPES d'imagerie de structure de bande résolu en temps cherche à éviter à tout prix les effets de charge, tout en demandant un grand nombre d'événements par seconde [Puppin 19]. De manière similaire, le COLTRIMS que nous venons récemment d'acquérir n'accepte qu'un nombre d'événement par tir très limité (1 événement tous les 10 tirs) [Dörner 00, Gagnon 08, Rothhardt 16]. Ainsi, il existe un réel besoin pour ces expériences de sources XUV avec peu d'énergie par impulsion, mais à très haute cadence et grand flux moyen.

Les premières expériences au MHz ont été effectuées avec des cavités régénératives donnant des flux au MHz relativement faibles (quelques nW) [Gohle 05]. Mais, une amélioration significative de la technique a permis d'obtenir des flux au-delà du mW à 12.7 eV [Porat 18]. D'un autre côté, les premières expériences avec un laser Yb fibré ([Boullet 09]) ont donné initialement de faibles flux XUV (voir figure 6.4).

Cette faible efficacité de conversion a été expliquée par un mauvais accord de phase dans une configuration de focalisation forte. En effet, avec un laser à haute cadence, l'énergie par impulsion est nécessairement faible, et impose donc une forte focalisation. Il n'était cependant pas clair si la forte focalisation entraînait nécessairement une faible efficacité. Les travaux pionniers de Heyl *et al.* [Heyl 12] suivis de ceux de Rothhardt *et al.* [Rothhardt 14b] montrèrent par des lois d'échelles que l'efficacité de conversion ne doit pas varier quelles que soient les conditions de focalisation.

III. 2 Lois d'échelle

Le principe des lois d'échelles est de déterminer, suite au changement de dimensionnement d'un paramètre α , les variations d'une grandeur physique $\gamma(\alpha)$ dépendante de ce paramètre. Ici, nous souhaitons déterminer la variation de l'efficacité de conversion de l'HHG lorsque nous varions les conditions de focalisation. Les conditions de focalisation sont déterminées par l'ouverture numérique $ON = w_1/f$ où f est la focale de la lentille utilisée et w_1 est la taille du faisceau initial en rayon en $I_{max}/\exp(2)$. Quand ON est grand, nous sommes dans des conditions de forte focalisation, et vice versa.

Nous définissons le paramètre d'échelle s comme le rapport des ON entre deux configurations. Nous allons chercher à déterminer la dépendance en s des autres paramètres.

Cependant, plusieurs d'entre eux sont considérés fixes :

- l'intensité,
- la longueur d'onde fondamentale,
- la durée d'impulsion,
- l'énergie de photon XUV créé,
- et enfin, le gaz générateur.

Taille du foyer [1/s] : La taille du faisceau au foyer w_0 est liée à l'ouverture par $w_0 = \lambda f / (\pi w_1) = \lambda / (\pi \cdot ON)$. Passer de ON à $(s \cdot ON)$ change la taille du faisceau au foyer de w_0 à w_0/s .

Énergie du laser [1/s²] : L'intensité étant un des paramètres les plus cruciaux de l'HHG, nous la gardons fixe. Or $I_0 \propto E/w_0^2$ où E est l'énergie de l'impulsion. Comme la dépendance de w_0 avec le facteur d'échelle s est en $1/s$, E a donc une dépendance en $1/s^2$.

Différence d'indice fondamental-XUV [indep.] : La longueur d'onde du fondamental, la longueur d'onde XUV créé et le gaz générateur restant inchangés, la différence d'indice fondamental-XUV $\Delta\delta$ ne change pas. Donc $\Delta\delta$ est invariant avec s .

Fraction d'ionisation [indep.] : L'intensité, la longueur d'onde, la durée d'impulsion et le gaz étant les mêmes, la fraction d'ionisation ne peut pas changer car elle dépend uniquement de ces quatre paramètres. Donc η reste inchangée. De même la fraction d'ionisation critique η_c ne change pas car elle ne dépend que de $\Delta\delta$ et de la longueur d'onde fondamentale.

Densité d'accord de phase [s²] :

Nous rappelons la formule de la densité d'accord de phase d_{AP} :

$$d_{AP} = d_0 \left(\frac{c}{\pi w_0 \omega} \right)^2 \frac{1}{2\Delta\delta} \frac{1}{1 - \eta/\eta_c}$$

La pression d'accord de phase d_{AP} dépend donc de la différence d'indice, des fractions d'ionisation instantanée et critique, de la longueur d'onde fondamentale et de la taille du foyer. Sachant que tous ces paramètres, sauf le dernier sont indépendant de s , et que d_{AP} varie en $1/w_0^2$, d_{AP} aura donc une dépendance avec le facteur d'échelle en s^2 .

Longueur du jet [1/s²] : Dans des conditions d'accord de phase optimales, le produit longueur-densité ($d_{AP} \cdot l$) doit être constant et doit valoir environ $2/\sigma$, σ étant la section efficace

d'absorption de l'XUV. Ne changeant ni gaz, ni de longueur d'onde XUV, σ est constant, donc $(d_{AP} \cdot l)$ l'est aussi. Comme d_{AP} évolue en s^2 , la longueur du milieu l doit varier en $1/s^2$ pour garder le produit longueur-densité constant.

Nombre d'émetteurs dans le milieu $[1/s^2]$: Le nombre d'émetteurs total est le produit du volume V par la densité atomique. Le volume effectif est un milieu cylindrique de longueur l et de surface effective lié à la taille du foyer : πw_0^2 . Ainsi le nombre d'émetteurs est $N = d_{AP} \cdot l \cdot \pi w_0^2$. La dépendance du nombre d'émetteurs N avec le facteur d'échelle s est donc en $1/s^2$.

Efficacité de conversion [*indep.*] L'énergie de l'impulsion E ainsi que le nombre d'émetteur N ont chacun une dépendance en $1/s^2$. La quantité d'énergie laser par émetteur est donc indépendante de s . Ainsi chaque émetteur reçoit la même énergie à la même intensité et l'efficacité de conversion vers l'XUV par atome est la même quelque soit s : l'efficacité de conversion par atome est donc la même. De plus, la réponse macroscopique est la même puisque le produit densité-longueur est inchangé. L'efficacité de conversion globale Γ est donc indépendante de s .

Énergie de l'impulsion XUV $[1/s^2]$: Nous pouvons finalement déterminer la loi d'échelle de l'énergie de l'impulsion XUV E_{XUV} . L'efficacité de conversion Γ est définie comme le rapport de l'énergie du XUV E_{XUV} sur l'énergie initiale du fondamentale E : $\Gamma = E/E_{XUV}$. Γ étant indépendant de s et E ayant une dépendance en $1/s^2$, E_{XUV} aura donc une dépendance en $1/s^2$.

Par cette analyse, nous avons donc une preuve que l'efficacité de génération est indépendante des conditions de focalisation. Le paramètre d'échelle montre que dans le cas d'une focalisation forte, il est important d'avoir un jet court et dense. Cette invariance d'efficacité avec le grandissement peut être aussi obtenue directement à partir des équations de Maxwell [Heyl 17]. Ces lois d'échelles peuvent d'ailleurs s'appliquer à d'autres effets non-linéaires comme la filamentation [Heyl 16].

IV Conclusion du chapitre

Nous avons étudié les aspects les plus importants de la génération d'harmoniques d'ordre élevé, allant de la réponse microscopique jusqu'à l'optimisation de la réponse macroscopique. Dans le cas de lasers à haut taux de répétition et donc de faible énergie d'impulsion, il est nécessaire de focaliser fortement l'impulsion. Cette forte focalisation nécessite alors d'adapter notamment la longueur et la densité du jet de gaz par une étude de lois d'échelle.

Nous souhaitons donc maintenant dimensionner réellement notre propre source avec notre laser Tangerine. Il nous sera alors non seulement nécessaire d'estimer la taille du jet et sa densité pour optimiser l'HHG, mais aussi d'assurer un pompage suffisant de ce jet dense. De plus, nous travaillons avec des détecteurs nécessitant des vides allant de 10^{-5} à 10^{-9} mbar ; nous devons alors aussi bien dimensionner le pompage secondaire nécessaire. Ensuite, après la production de l'XUV par HHG, nous devons aussi le mettre en forme (collimation, sélection de la gamme spectrale, mise en forme de la polarisation) pour l'utiliser dans nos expériences. Nous souhaitons aussi avoir un format modulable de nos chambres pour pouvoir passer facilement d'une expérience

à une autre. Tout ceci demande alors une conception précise de nos chambres expérimentales.

Chapitre 7

Développement d'une source harmonique à haute cadence

Nous allons nous intéresser dans cette partie au développement de notre source XUV à haute cadence à partir d'un laser Yb à haut taux de répétition. Grâce aux lois d'échelles, nous avons vu qu'il est possible d'avoir une bonne efficacité de conversion vers l'XUV quels que soient les paramètres de focalisation du laser. Il faut cependant déterminer les paramètres de génération optimaux (taille du foyer, densité, longueur du jet) à partir de notre source laser (longueur d'onde, énergie et durée d'impulsion). Nous allons donc d'abord décrire les paramètres de notre source puis proposer une géométrie de jet et de chambre de génération.

I Caractéristiques techniques du laser

Le laser que nous avons reçu en juillet 2016 est un laser Yb avec deux amplificateurs synchronisés Tangerine Short Pulse d'Amplitude nommé "Blastbeat". Ce terme est employé normalement par les *aficionados* de métal pour décrire la percussion simultanée de la grosse caisse et de la caisse claire à une cadence très élevée. Comme tout laser Yb, la longueur d'onde centrale λ est 1030 nm. Grâce à un masque de phase, la durée d'impulsion τ à mi-hauteur est de 130 fs, plus courte que celles des Tangerines standards à 300 fs. La puissance délivrée par chaque amplificateur est de 50 W avec une cadence variable entre 166 kHz et 2 MHz. Ainsi l'énergie par impulsion E est de 300 μJ à 166 kHz et vaut 25 μJ à 2 MHz. L'utilisation de milieux amplificateurs fibrés permet d'obtenir une très bonne qualité de faisceau. Le mode spatial du laser a un rayon ω_1 (en I_{max}/e^2) de 1.4 mm, avec une qualité modale quantifiée par le paramètre M^2 valant 1.0 et 1.2 selon l'axe horizontal et vertical, respectivement, soulignant un très beau mode.

Nous avons dû apprendre à travailler avec ces nouvelles sources et à nous habituer à la puissance du laser concentrée sur une petite surface. Gérer la dissipation de chaleur est devenu un véritable problème technique que nous avons rarement avec le Ti:Sa Aurore, où nous travaillions à 7 W maximum.

Le faisceau initial du laser étant petit, si nous focalisons avec une lentille de longueur focale

typique $f=300$ mm, le rayon du faisceau w_0 en I_{max}/e^2 est donné par :

$$w_0 = \frac{M^2 \lambda f}{\pi \omega_1} \quad (7.1)$$

dont la valeur numérique est d'environ $80 \mu\text{m}$. L'intensité résultante est alors :

$$I_0 = 10^{-4} \frac{PI}{\pi w_0^2 / 2} [\text{W}/\text{cm}^2] \quad (7.2)$$

où PI est la puissance crête : $PI = 0.88 \times E/\tau$. Nous nous attendons alors à une intensité crête d'environ $2 \times 10^{13} \text{ W}/\text{cm}^2$, qui n'est malheureusement pas assez élevée pour l'HHG, qui est efficace autour de $10^{14} \text{ W}/\text{cm}^2$. Il faudrait diminuer la taille du foyer pour atteindre ce régime d'intensité. Nous pourrions utiliser une focale 3 fois plus petite pour obtenir un faisceau de $25 \mu\text{m}$ au foyer ; nous aurions une intensité 9 fois plus importante atteignant le régime des $10^{14} \text{ W}/\text{cm}^2$. Cependant, l'utilisation de focales courtes est peu pratique. En effet, placer une lentille à 10 cm du jet - qui doit être sous vide - est compliqué à cause de l'encombrement des chambres à vide. Il nous semble donc plus simple d'utiliser un télescope agrandissant la taille du faisceau d'un facteur 3, ce qui nous permet d'atteindre les $10^{14} \text{ W}/\text{cm}^2$ de façon alternative.

II Adaptation de la densité et de la taille du jet

Le grandissement du faisceau d'un facteur 3, donnant une taille au foyer de $25 \mu\text{m}$, définit une longueur de Rayleigh $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda \sim 2$ mm. Il est idéal d'avoir une taille de jet plus petite que la longueur de Rayleigh pour éviter une variation d'intensité dans le jet et une courbure du front d'onde. Ainsi, nous essaierons d'avoir une longueur de jet de moins $500 \mu\text{m}$. Nous pouvons même obtenir cette longueur plus précisément en estimant la longueur optimale déterminée par les conditions d'accord de phase. D'après le tableau 6.3 où nous avons calculé la densité idéale pour générer un faisceau à 25 eV à partir d'une tâche focale de $25 \mu\text{m}$ à 1030 nm, nous avons obtenu une densité optimale de 4.0×10^{18} atomes/ cm^3 (160 mbar à 20°C) et un jet long d'environ $150 \mu\text{m}$. Cependant, due à l'ionisation, la densité nécessaire peut être supérieure à 4.0×10^{18} atomes/ cm^3 . Ainsi les ordres de grandeurs des paramètres du jet de gaz que nous devons cibler sont un jet dense d'une centaine de mbar et long d'une centaine de microns.

III Dimensionnement du pompage

Obtenir un jet si dense sur une si petite taille n'est pas aisé. En effet le jet dépend du diamètre D de la buse et la conductivité est en D^4 (voir équation 7.3). Une buse petite et dense implique donc d'avoir une grande pression en amont. Il faut adapter alors la tuyauterie pour supporter des pressions élevées allant jusqu'à plusieurs dizaines de bar. De même, produire un jet dense nécessite un débit de gaz élevé, d'autant plus que le taux de répétition de la source interdit d'employer un jet pulsé. Il faudra donc prévoir un système de pompage suffisamment important pour limiter la pression autour de 10^{-2} mbar dans la chambre de génération d'harmoniques. Il

sera aussi nécessaire de mettre un place un bon pompage différentiel pour limiter la pression autour 10^{-6} mbar dans la chambre de détection. Enfin, comme le jet est dense et continu, les consommations de gaz seront élevées.

Pour dimensionner le pompage, nous supposons une pression en amont de 1 bar. La conductance de la buse en régime laminaire de diamètre D et de longueur L ayant une pression en amont P peut se calculer comme étant ¹ :

$$C_v[\text{l/s}] = 1.35 \cdot D^4[\text{cm}]/L[\text{cm}] \cdot P[\text{Pa}] \quad (7.3)$$

En prenant $D = 100 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$ et $P = 1 \text{ bar}$, nous avons une conductivité de $1.35 \times 10^{-2} \text{ l/s}$. Le débit $Q = C \cdot P$ est donc de $1.35 \text{ mbar.l/s} = 4.9 \text{ mbar.m}^3/\text{h}$. Pour prévoir alors un vide P_{vide} d'environ 10^{-2} mbar dans la chambre, il faut une capacité de pompage $C_p = Q/P_{\text{vide}} \sim 500 \text{ m}^3/\text{h}$. Les pompes pouvant évacuer ce débit sont soit de puissantes pompes primaires/roots à 2 étages ou des pompes turbomoléculaires. Nous avons décidé de ne pas prendre de pompes turbomoléculaires car leur vitesse de pompage à des pressions au dessus de 10^{-2} mbar est très mauvaise. Le pompage de la chambre harmonique est donc assurée par une pompe ACP 604H de Pfeiffer de débit $600 \text{ m}^3/\text{h}$.

Pour éviter la réabsorption et utiliser nos appareils de détection nécessitant des vides d'au moins 10^{-6} mbar, nous devons atteindre ce niveau de vide dans les chambres expérimentales suivant la chambre de génération. En effet, concernant la réabsorption, la section efficace d'absorption σ vaut $3.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ dans l'argon à 25 eV, induisant une perte de 25% du signal lors de la propagation sur 5 cm à 5×10^{-2} mbar.

Pour relier optiquement les deux chambres, nous plaçons un trou de pompage différentielle pseudo-conique de longueur 8 cm arrivant proche du jet, dont le diamètre intérieur varie discontinuellement de 0.5 mm à 5 mm. Sa conductivité, d'environ $2 \times 10^{-1} \text{ l/s}$, est suffisamment faible pour éviter une remontée de pression dans les chambres à 10^{-6} mbar pompées par une pompe turbomoléculaire de débit 500 l/s.

IV Montage final de la chambre harmonique

Le jet faisant typiquement quelques centaines de microns et le foyer du laser une vingtaine de microns, il est nécessaire de positionner le jet sur le foyer avec une précision submillimétrique. La position du foyer selon l'axe z de propagation du laser sera gérée extérieurement en bougeant manuellement la position de la lentille de focalisation. Il est par ailleurs souvent intéressant de focaliser juste à la sortie de la buse, là où le jet est le plus court et le plus dense. Pour positionner le foyer du laser exactement la sortie de la buse, sans toucher la buse elle-même, nous avons décidé de mettre la buse sur une platine 2 axes contrôlée par des moteurs piezoélectriques. Nous pouvons ainsi positionner la buse sur le plan transverse xOy avec une précision micrométrique.

Le plan en 3 dimensions de la chambre harmonique, réalisé par Rodrigue Bouillaud du CELIA, est montré dans les figures 7.1 et 7.2. Elle a une base de diamètre 160 mm, avec sur les

1. www.pfeiffer-vacuum.com/en/know-how/introduction-to-vacuum-technology/fundamentals/conductance/

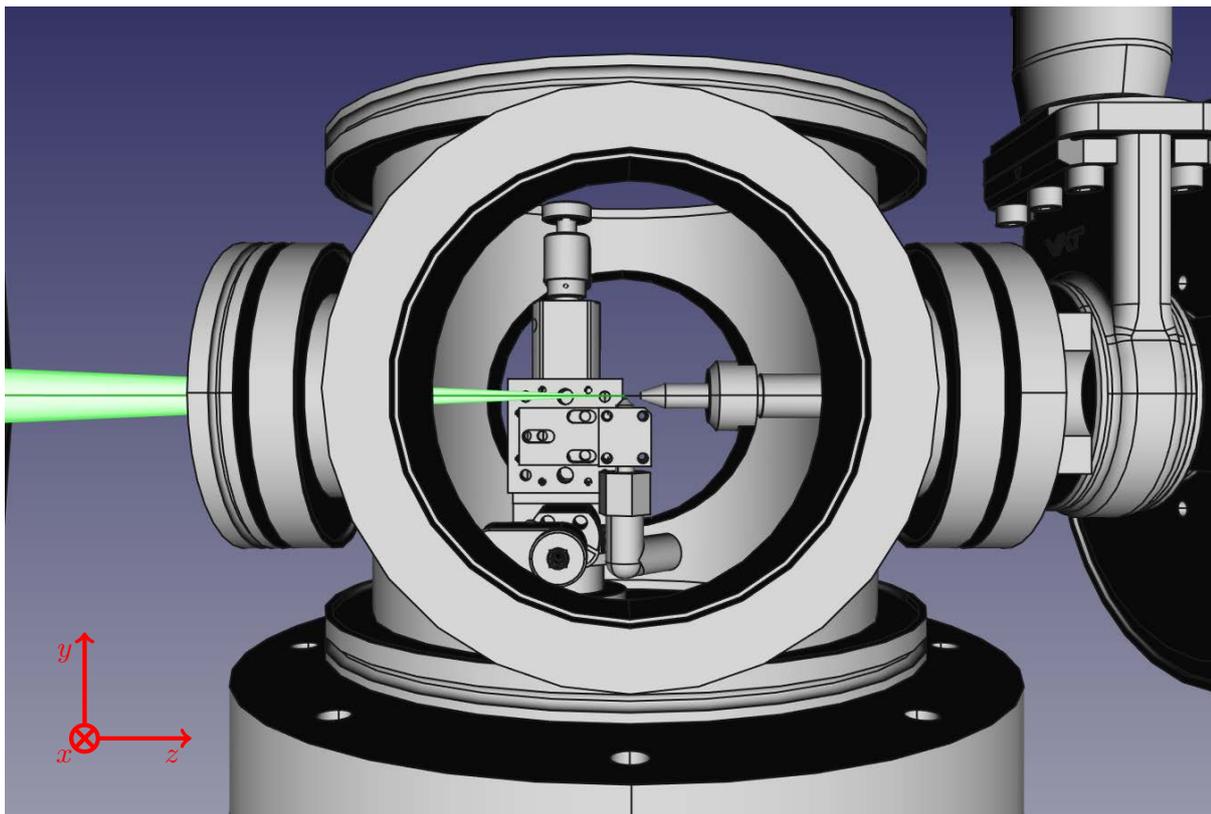


Figure 7.1 – *Chambre HHG vue de côté. Le laser se propage selon z croissant et interagit avec le jet, puis passe à travers le trou de pompage différentiel conique à droite. La buse, dirigée vers les y positifs, est montée sur la monture à deux axes actionnables dans le plan (x, y) par des moteurs piézoélectriques.*

côtés, deux paires d'ouverture de diamètre 63 mm et 100 mm.

Le laser se propage selon l'axe z et pour qu'il rentre dans la chambre sous vide, nous installons une monture pour une fenêtre un pouce, ayant un revêtement anti-reflet très efficace sur une largeur de bande donnée. Cette monture permet un remplacement facile des fenêtres selon la longueur d'onde utilisée. Le laser est focalisé dans le jet puis passe au milieu du trou de pompage différentiel. Derrière celui-ci, nous plaçons une vanne KF25 pour permettre de remettre à l'air la chambre harmonique sans forcément casser le vide des chambres à 10^{-6} mbar.

Pour observer l'intérieur de la chambre, nous plaçons dans la direction x un grand hublot de visualisation de 100 mm de diamètre. Une caméra positionnée derrière le hublot permet d'observer en continu l'intérieur de la chambre. Cette observation à la caméra est très importante pour observer la superposition du foyer avec le jet et vérifier l'alignement du laser dans le trou de pompage différentiel. De l'autre côté en x est prévu le passage pour le gaz ainsi que les passages sous vide pour le contrôleur des moteurs et une jauge de pression.

En face du jet selon l'axe y , nous installons verticalement un tube de 100 mm de diamètre et de 2.5 m de long allant en U inversé jusqu'à la pompe 600 m³/h placée dans un local de pompage insonorisé.

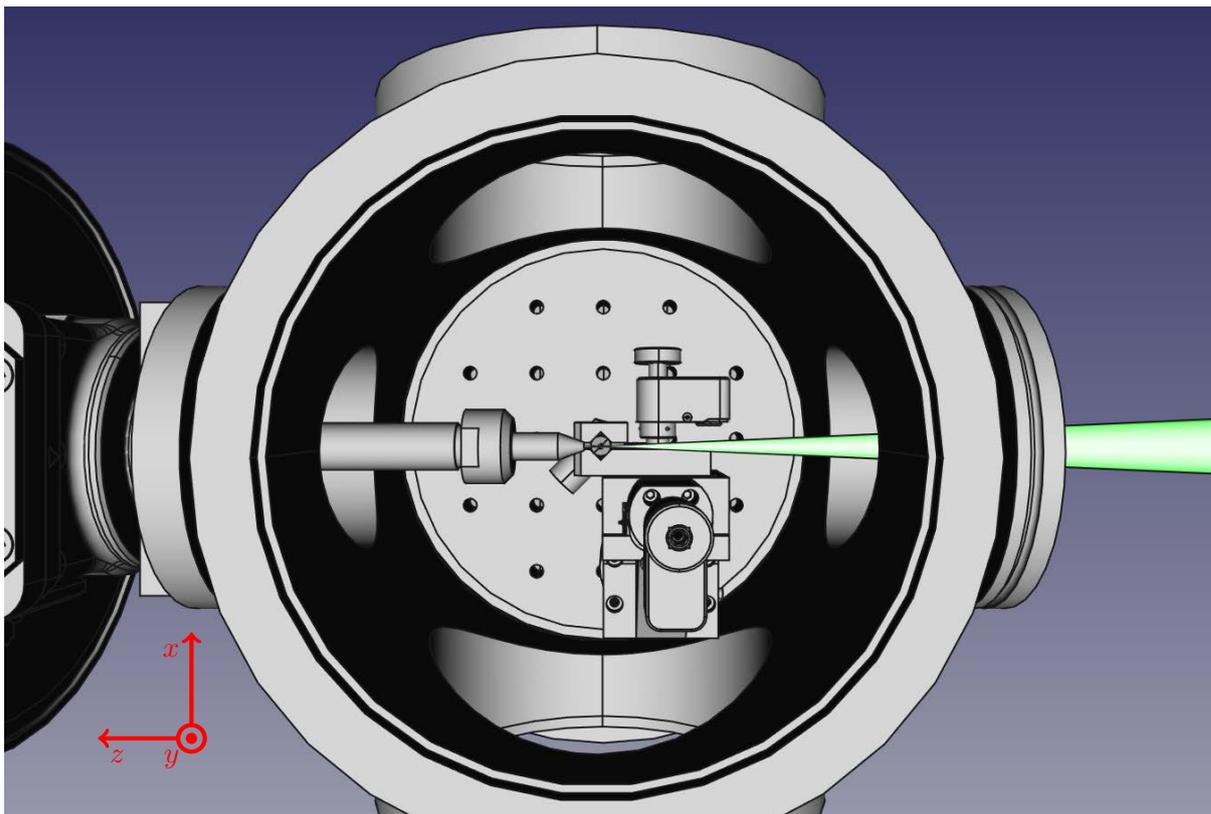


Figure 7.2 – Chambre HHG vue de dessus. Le laser se propage selon z croissant avec le jet, puis passe à travers le trou de pompage différentiel conique situé vers les z positifs. La buse, dirigée vers les y positifs, est montée sur la monture à deux axes actionnables dans le plan (x, y) par des moteurs piézoélectriques.

V Détection du faisceau XUV

Après être généré, le faisceau XUV se propage dans les chambres à vide et peut ensuite être analysé par un spectromètre XUV. Ce spectromètre est constitué d'un réseau cylindrique holographique à 1200 traits/mm et à pas variable (Shimadzu 30-002). Ce type de réseau disperse l'XUV selon l'axe horizontal x et focalise chaque harmonique spectralement dans un plan situé à 23.5 cm où nous plaçons le détecteur. Nous accédons ainsi à la distribution spatiale de chaque harmonique selon l'axe vertical. Pour détecter le faisceau XUV de faible puissance ($\sim \mu\text{W}$), nous utilisons un capteur composé d'une paire de galettes de microcanaux (MCP) couplé à un écran de phosphore rapide (P46). Ces capteurs possèdent des gains très importants : un photon XUV crée un électron par effet photoélectrique ; les galettes de microcanaux soumises à de hautes tensions (1 kV) accélèrent fortement l'électron produit et va créer une cascade d'autres électrons. Cet effet se produit plusieurs fois et permet d'atteindre des gains de l'ordre de 10^5 . Ces électrons excitent ensuite un écran de phosphore dont la brillance est proportionnelle au niveau d'XUV incident. Les spectres XUV résolus spatialement sont donc enfin visibles sur l'écran de phosphore. Finalement, nous enregistrons numériquement les images de ces spectres grâce à une caméra PCO refroidie 12 bit. Le schéma du spectromètre est montré en Figure 7.3. Dans le cas de notre source à haute cadence, il est important que l'écran de phosphore puisse se rafraîchir

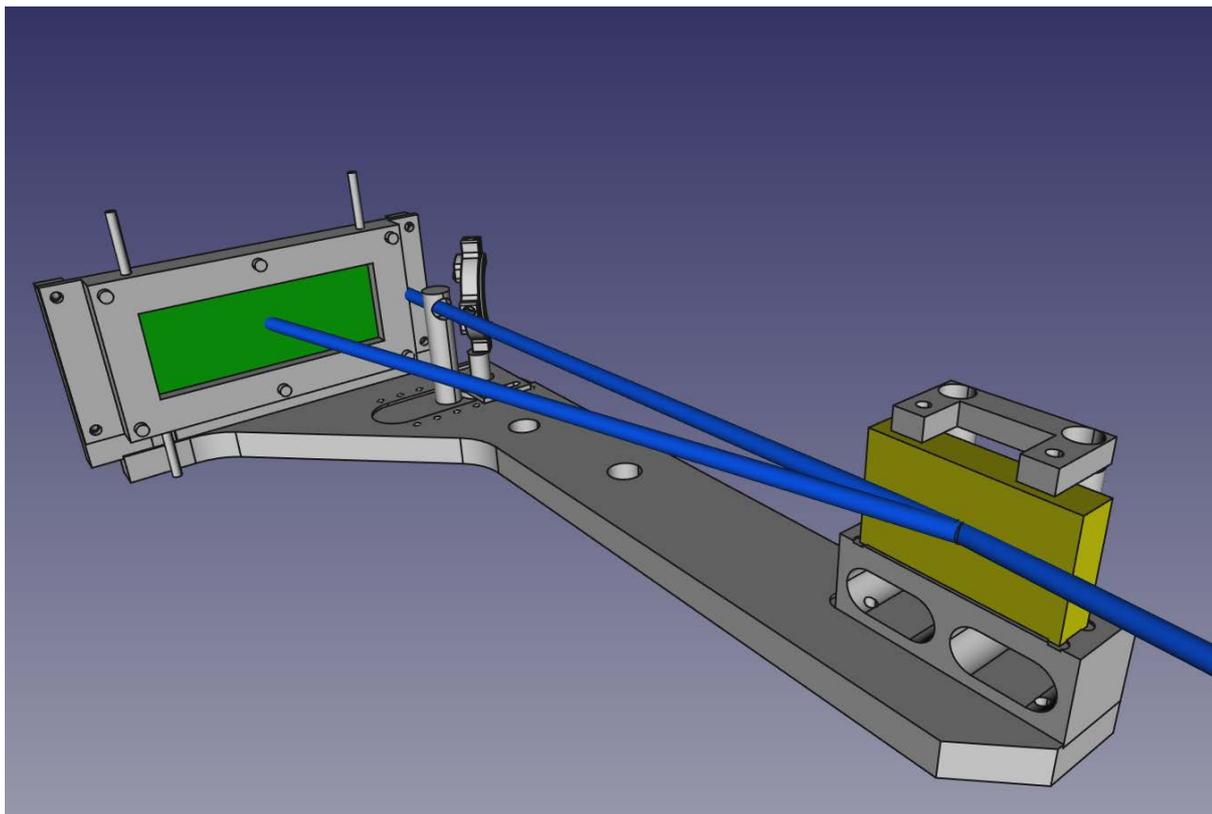


Figure 7.3 – Spectromètre XUV vu de profil. Le réseau (jaune) intercepte l’XUV qui est dispersée horizontalement au premier ordre de diffraction sur les MCP (vert). L’ordre 0 de diffraction ne va pas sur les MCP. Ce montage monolithique rend l’alignement particulièrement facile : nous positionnons l’extrémité du spectromètre de telle sorte que le faisceau soit centré sur le réseau puis nous ajustons la rotation pour que l’ordre 0 s’aligne sur un repère. Ce repère peut être remplacé pour un miroir demi-lune pour évacuer le faisceau d’ordre 0 hors de la chambre. En effet, l’ordre 0 contient la majeure partie de la puissance laser.

entre deux tirs lasers. Aussi, la durée de vie de phosphorescence de l’écran doit être bien plus courte que la durée entre deux tirs lasers (typiquement $5 \mu\text{s}$). Nous décidons alors de prendre les phosphores rapides P46 d’Hamamatsu dont la durée de vie de phosphorescence est de $0.3 \mu\text{s}$.

VI Focalisation de l’XUV

Le but de la génération d’XUV est d’utiliser cette lumière pour des mesures en COLTRIMS ou VMI. Nous devons alors focaliser l’XUV produit dans nos chambres de détection. Nous utilisons donc une paire de miroirs pour collimater et focaliser le XUV. Cette focalisation de l’XUV a dans notre cas des contraintes particulières :

- 1 - nous souhaitons produire du rayonnement XUV polarisé circulairement pour ioniser des molécules chirales. Nous devons donc utiliser des optiques proches de 0° degré d’incidence pour ne pas modifier l’état de polarisation. Cela interdit l’emploi de miroirs toriques métalliques sous incidence rasante qui ont pourtant de très bonnes réflectivités, et nous oblige à trouver des matériaux alternatifs et adaptés.
- 2 - nous souhaitons aussi effectuer une sélection spectrale. Les miroirs XUV peuvent être

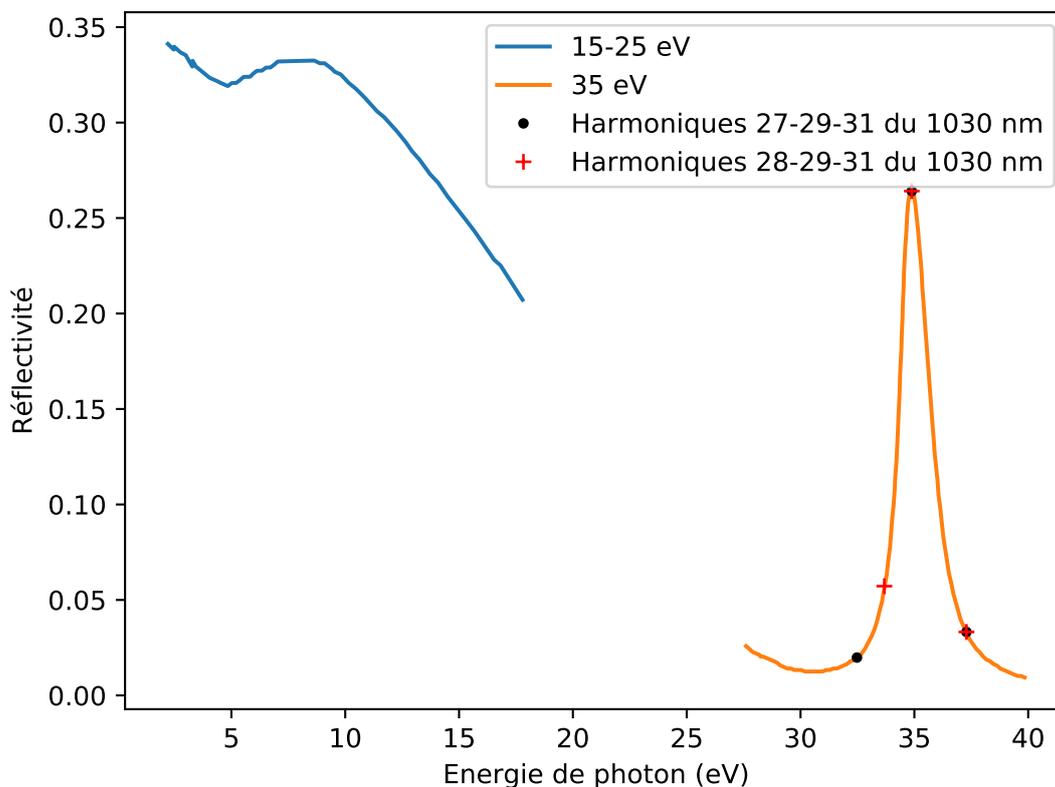


Figure 7.4 – Réflectivité mesurée d'un miroir en SiC entre 13 et 25 eV, et d'un miroir à 35 eV sous 0° d'incidence. Nous indiquons la position des harmoniques 27, 29 et 31 de réflectivité respective 2, 26.4 et 3.3 %. Nous indiquons aussi la position des harmoniques 28, 29 et 31 de réflectivité respective 5.7, 26.4 et 3.4 %, qui sont générées dans une configuration où nous produisons des harmoniques de polarisation circulaire. Après deux réflexions sur les miroirs à 35 eV, nous assurons un contraste entre deux harmoniques consécutives meilleur que 1/20.

manufacturés pour réfléchir des gammes spectrales différentes. Nous avons opté, pour le moment, pour deux configurations possibles : soit une sélection large entre 13 et 25 eV, soit une sélection piquée autour de 35 eV de largeur à mi-hauteur de 1.5 eV, ne réfléchissant que l'harmonique 29 du 1030 nm à 34.9 eV. Ce monochromateur à 34.9 eV est très utile dans le cas où nous souhaitons produire des harmoniques par un champ bichromatique permettant de générer des harmoniques de polarisation circulaire [Milošević 15] que nous discuterons plus en détail dans la conclusion de la partie. Notre fournisseur OptixFab a mesuré les courbes de réflectivités au Physikalisch Technische Bundesanstalt Institute à Berlin dont les courbes de réflectivité sont montrés en figure 7.4.

Les deux miroirs XUV d'un pouce de diamètre sont situés dans deux chambres de diamètre DN 160 directement après la chambre de génération. Le premier miroir de ROC 1200 mm est situé à 60 cm de la source harmonique. Il collimate donc le faisceau et le dirige vers un second miroir de ROC 5000 mm qui va focaliser le faisceau 2.5 m plus loin. Nous pouvons ajuster la position du foyer finement en plaçant sous le premier miroir une translation piézoélectrique

Smaract SLC-1760 ayant une course de 40 mm. Ils sont aussi contrôlés par des montures motorisées sous vide. Ce système de double miroir décale le faisceau horizontalement de 25 mm et les miroirs étant espacés de 30 cm environ, nous assurons un faible astigmatisme. Cela nous mène donc à deux configurations de faisceaux possibles (voir figure 7.5) :

-Configuration 1 : Direct - Caractérisation XUV : Nous n'utilisons pas les miroirs. Le faisceau n'est pas décalé et va tout droit. Nous nous plaçons cette configuration lorsque nous souhaitons caractériser directement le faisceau XUV produit.

-Configuration 2 : Miroirs - Focalisation du XUV : Nous utilisons les miroirs pour focaliser le faisceau XUV. Le faisceau est alors décalé de 25 mm.

Il est extrêmement pratique de passer rapidement d'une configuration à une autre et d'avoir une souplesse de montage. Il devient donc nécessaire de pouvoir déplacer le spectromètre XUV selon chacune des configurations sans devoir déplacer l'ensemble de la chambre du spectromètre. De même, il est très utile de déterminer le spectre XUV avant de l'envoyer dans le COLTRIMS. Nous décidons alors de placer le spectromètre sur une large translation ayant une importante course de 80 mm, dans une chambre de grand diamètre DN 250, au bout de laquelle nous laissons une ouverture pour laisser propager le faisceau XUV. Grâce à cette configuration, nous pouvons alors choisir de laisser passer le faisceau XUV ou mesurer son spectre sans casser le vide.

Le schéma mécanique est montré en figure 7.5 avec les deux configurations possibles. Le spectromètre posé sur une platine réglable, le tout monté dans une chambre 6 voies de diamètres 250 mm est présenté en figure 7.6.

VII Mesure quantitative du flux de photons XUV

Les détecteurs constitués d'un couple MCP - écran de phosphore sont très efficaces pour visualiser le spectre que nous avons produit et évaluer le poids relatif de chaque harmonique dans le spectre. Cependant, ces détecteurs ne permettent pas de quantifier précisément le flux ou la brillance de la source XUV. Pour estimer le flux XUV, nous utilisons alors une photodiode AXUV 100G de diamètre 10 mm dont la réponse est d'environ 0.25 A/W sur l'ensemble du spectre. Avec des flux de l'ordre du μW ou du nW, nous avons besoin d'un picoampèremètre pour mesurer les faibles courants délivrés par la photodiode. Il est aussi nécessaire d'éliminer le faisceau laser initial dans cette mesure car quelques watts de lumière s'ajoutant aux quelques μW d'XUV rendrait la mesure de flux XUV impossible. Nous utilisons à ce titre un filtre en aluminium de 150 nm d'épaisseur. Ce filtre métallique a une transmission nulle dans le visible (longueur de peau de quelques nm) mais présente une très bonne transmission de 60% entre 20 et 70 eV. Ainsi en mettant un filtre Al devant la photodiode, nous pouvons mesurer un flux XUV très précisément.

Cependant cette méthode donne le flux total XUV et non le flux par harmonique. Pour remonter au flux par harmonique, nous devons alors d'abord estimer le poids relatif de chaque harmonique sur le spectre observé au MCP et à la caméra. Nous attribuons ensuite une part du flux total à chaque harmonique en fonction de leur poids. Nous sommes aussi obligés de prendre en compte la transmission exacte de chaque harmonique par le filtre Al qui peut être

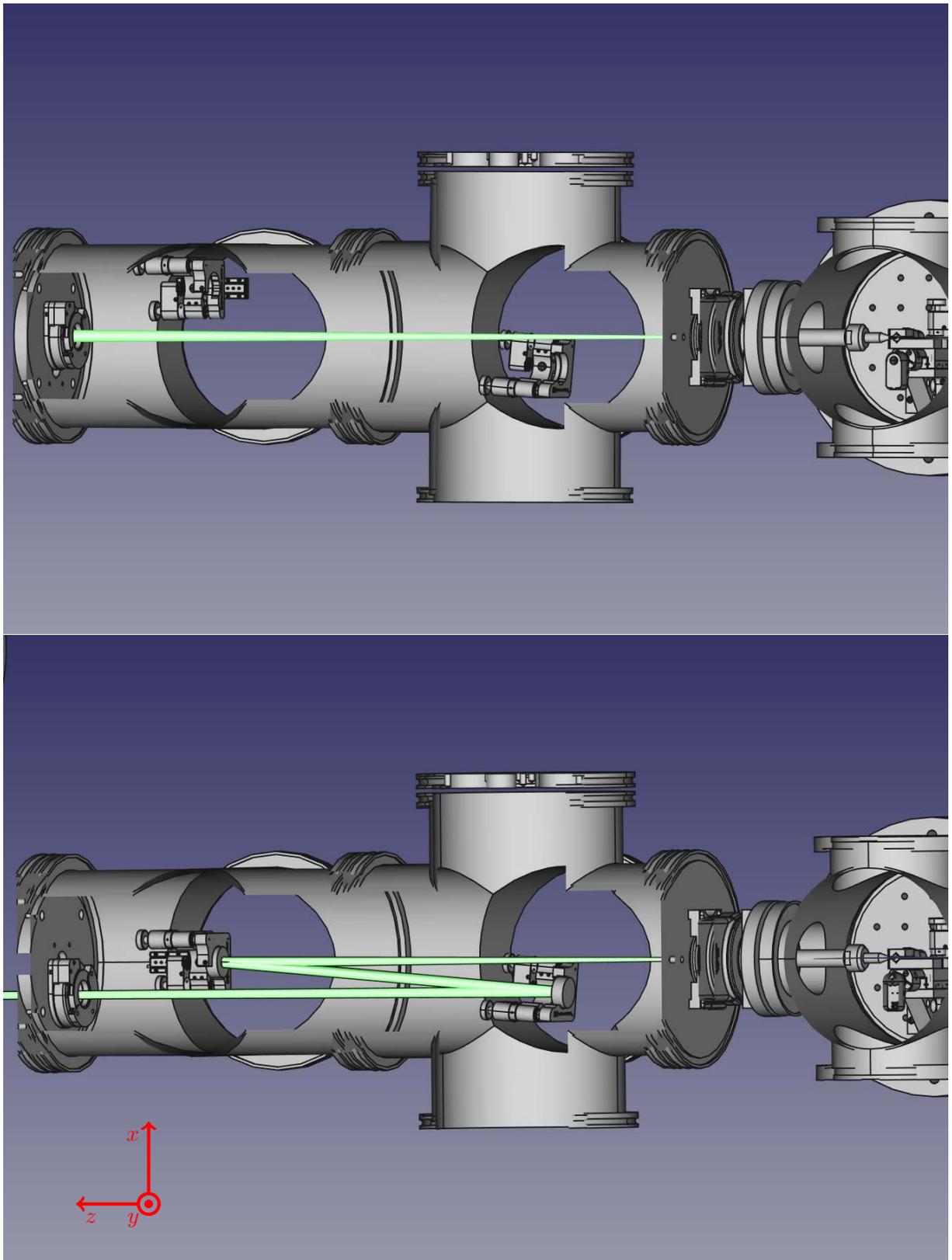


Figure 7.5 – Les deux configurations possibles avec et sans miroirs, vue de dessus en biais. Le faisceau arrive de la droite de la chambre harmonique et va vers le gauche. En haut, la configuration 1 où le faisceau reste au centre. En bas, le faisceau passe par les miroirs. Un iris motorisable sous vide sert de repère d'alignement, et permet de varier la puissance transmise.

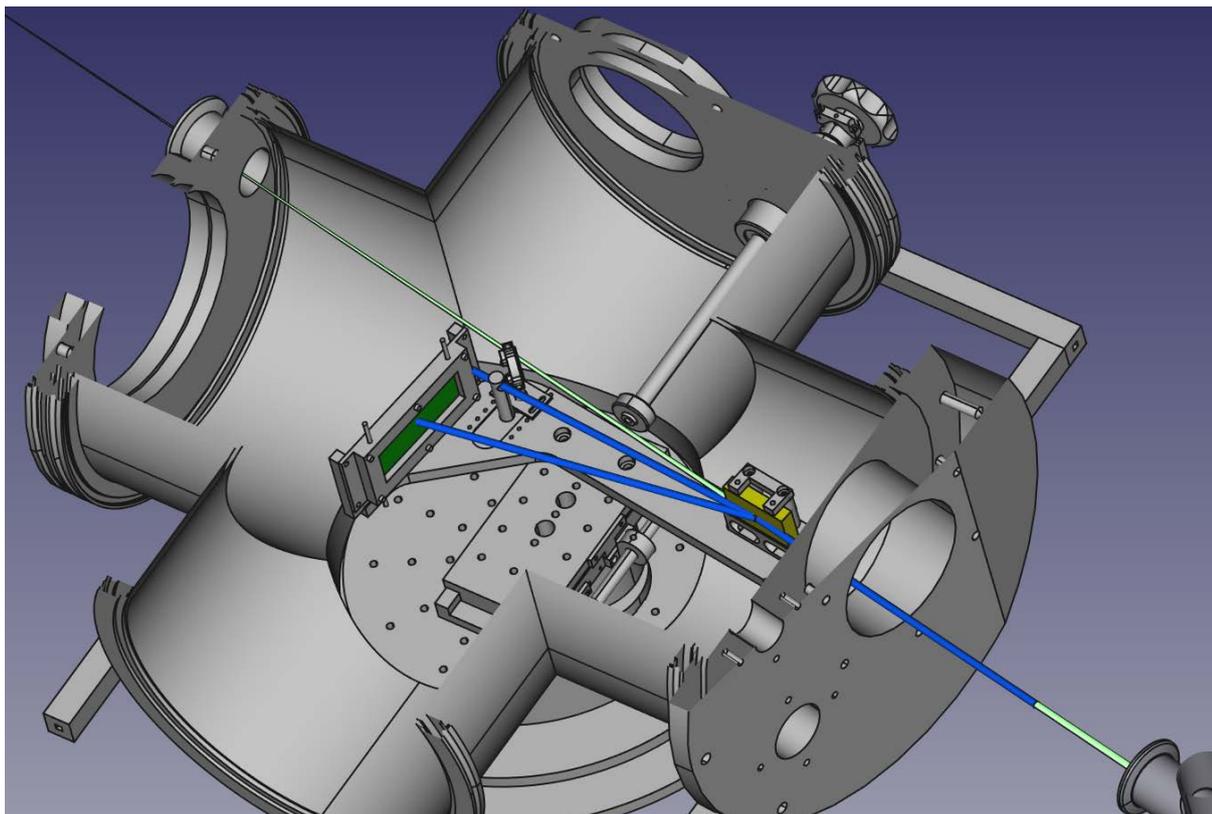


Figure 7.6 – Le spectromètre est monté sur une platine de longue course actionnable manuellement par une tirette situé derrière la chambre. La course de la platine est suffisamment grande pour intercepter le faisceau ou le laisser passer par une sortie en DN40 en haut à gauche. La phosphorescence de l'écran est accessible depuis l'extérieur par un hublot de diamètre 160 situé en haut à gauche, juste à côté de la sortie du faisceau.

très différente, notamment dans la zone des 15-30 eV à cause de l'oxydation du filtre.

Nous pouvons aussi basculer du flux en Watt au flux en photons/s en utilisant la formule dépendante de la longueur d'onde XUV considérée :

$$N_{\text{photon}}[\text{photons/s}] = 5 \times 10^{15} \cdot P[\text{Watt}] \cdot \lambda_{\text{XUV}}[\text{nm}] \quad (7.4)$$

Expérimentalement, nous plaçons le filtre Al et la photodiode entre les deux chambres où sont localisés les miroirs et le spectromètre XUV. Le filtre Al est installé dans une vanne KF 40 permettant de bloquer totalement la lumière issue du laser et éviter toute diffusion.

VIII Conclusion et Perspectives

Après avoir passé en revue la conception de notre ligne de lumière XUV, nous souhaitons maintenant passer à nos premières mesures quantitatives de flux XUV. Pour optimiser le flux XUV, nous allons jouer sur deux points principaux. Le premier consiste à optimiser la réponse macroscopique. Pour ceci, il nous faut déterminer le plus exactement possible les caractéristiques de notre jet de gaz (sa longueur et sa densité). Nous montrerons une technique de fluorescence que nous avons développée, permettant de caractériser notre jet de gaz et de prouver que nous

avons optimisé la réponse macroscopique de notre milieu. Ensuite, nous tacherons d'améliorer la réponse atomique en baissant la longueur d'onde génératrice dans le but de nous rapprocher des tous meilleurs flux obtenus. Cette génération à partir de différentes longueurs d'onde nous permettra aussi d'atteindre différentes énergies de photons XUV. Nous étudierons aussi la possibilité de réduire la durée d'impulsion pour améliorer l'efficacité de la source et améliorer la résolution temporelle de celle-ci.

Chapitre 8

Caractérisation du jet de gaz et optimisation de la réponse macroscopique

La caractérisation de notre jet de gaz joue un rôle très important pour générer efficacement l’XUV. Nous allons présenter dans cette partie une méthode de mesure de profil de densité d’un jet basée sur la fluorescence du plasma. Elle nous permettra de démontrer que notre jet est bien optimisé dans nos conditions expérimentales. Cette étude a été réalisée en collaboration Aura Gonzalez, Florent Guichard et Yoann Zaouter d’Amplitude Laser Group.

I Méthode de mesure de densité par fluorescence

I. 1 Échec de la méthode interférométrique

La mesure de densité dans les jets de gaz s’est faite historiquement par des mesures d’interférences [Malka 00]. Dans un interféromètre de type Mach-Zender, le faisceau laser passe dans deux bras, l’un jouant le rôle de référence et l’autre passant dans le jet de gaz. La phase accumulée en un point (x, y) dans le bras du jet est due à la dispersion. Ainsi la différence de phase est liée à l’indice optique n , à la densité d et à la longueur l :

$$\phi = (n - 1) \cdot d \cdot l, \text{ pour un milieu homogène} \quad (8.1)$$

$$\phi(x, y) = (n - 1) \int_{-l(x,y)/2}^{l(x,y)/2} d(x, y) dz, \text{ dans le cas général} \quad (8.2)$$

En supposant une géométrie à symétrie cylindrique, nous pouvons à partir de l’interférogramme remonter par transformée d’Abel à la densité locale. Cependant, nous avons implémenté cette technique durant ma thèse et elle n’est finalement pas si simple à mettre en place et les résultats ont été décevants. En effet, il faut être en géométrie coin d’air et mesurer un déplacement de franges qui sera converti en phase. Pour de petits jets, la variation de phase est importante

sur quelques pixels et nous avons dû être dans des conditions extrêmes de pression (90 bar de pression en amont) pour observer l'interfrange se déplacer très légèrement. De même, l'inversion d'Abel, n'est pas si triviale et peut amener à des erreurs assez importantes si le jet n'a pas une parfaite symétrie cylindrique. Enfin, un Mach-Zender est encombrant et requiert une grande stabilité. En pratique, il est quasiment impossible de faire une mesure en direct de la pression lorsque nous générons des harmoniques.

I. 2 Principe du mesure par fluorescence

Une méthode beaucoup plus simple de caractérisation du jet consiste à simplement observer le plasma formé par interaction du jet de gaz avec le laser intense grâce à une caméra. Ce dispositif était initialement utilisé pour vérifier l'alignement. Nous avons alors réalisé que la fluorescence du plasma était fortement liée à la densité et à la longueur du jet. À paramètres laser fixes, le plasma est de plus en plus brillant en augmentant la densité, et la longueur du plasma dépend directement de la longueur du milieu. Une photographie de la brillance du plasma est montrée dans la figure 8.1. Cette photographie est saturée au centre du jet mais montre les ailes de l'écoulement du jet.

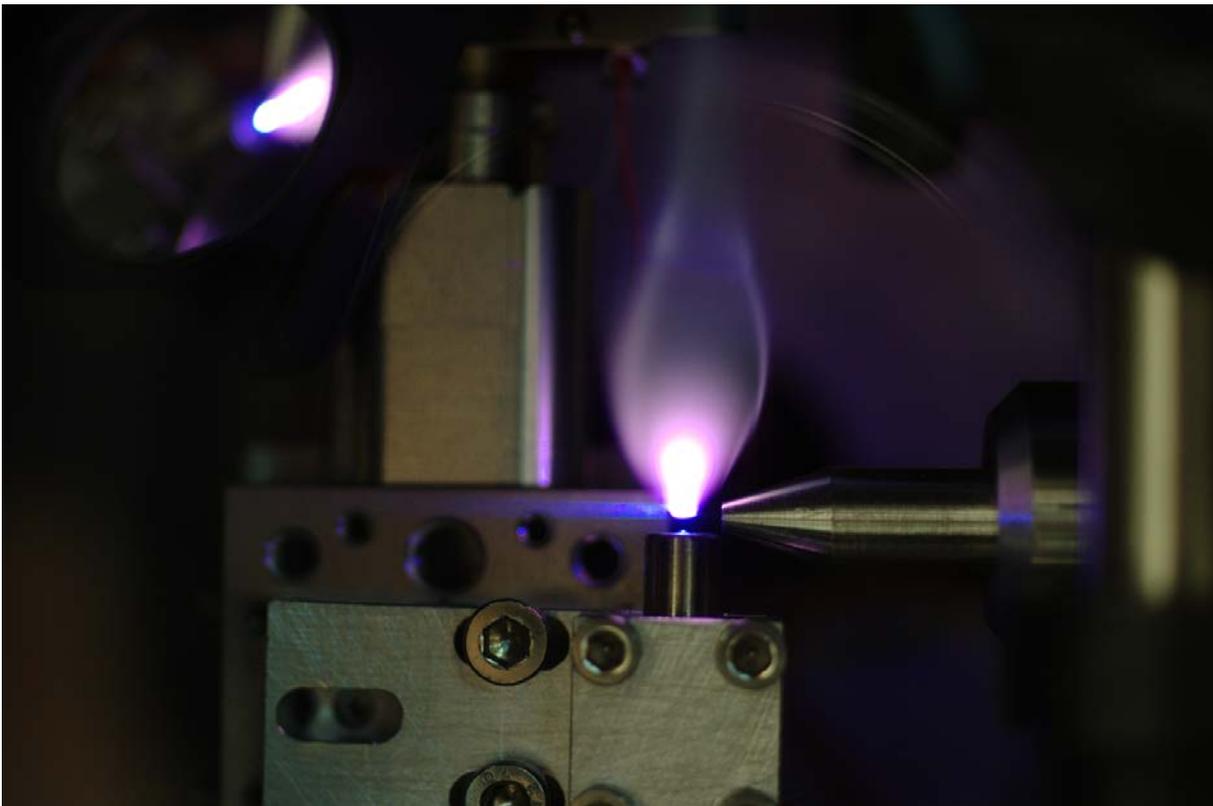


Figure 8.1 – Photographie du plasma créé par le laser. Le laser va de la gauche vers la droite, et le jet se dirige vers le haut. La forme de bougie est due à l'écoulement du gaz pendant les quelques milli-secondes que durent les états de fluorescence les plus longs. Le plasma que nous mesurons réellement et celui au plus proche de la buse, mais est ici saturé par le temps d'exposition de la caméra.

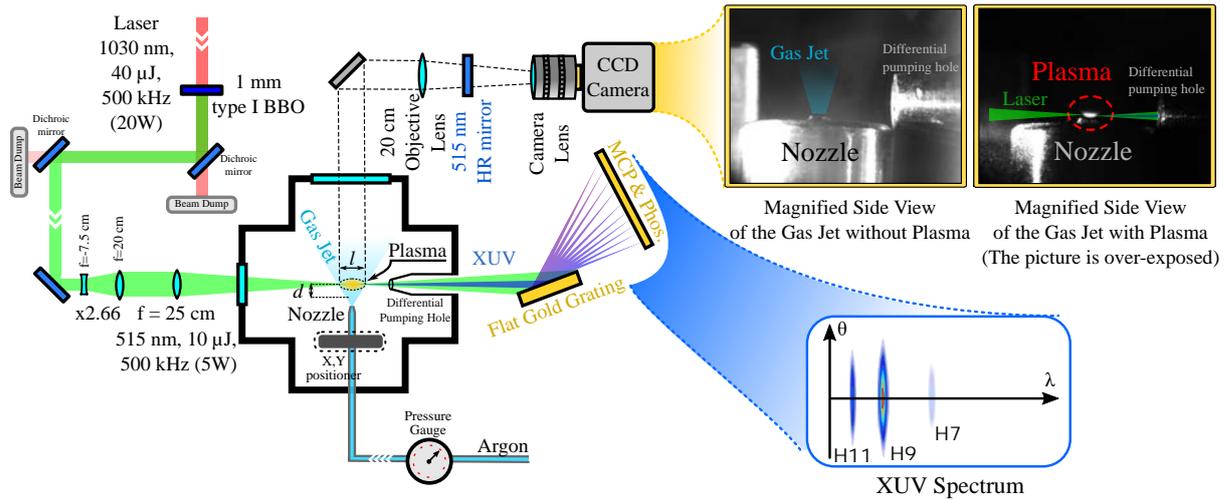


Figure 8.2 – Schéma du montage expérimental. Les impulsions 130fs - 40 μJ - 500 kHz à 1030 nm sont doublées dans un cristal BBO de 1 mm d'épaisseur qui donne 10 μJ - 500 kHz à 515 nm. Le faisceau à 515 nm est agrandi par un télescope d'un facteur 2.66 puis est focalisé par une lentille de 25 cm dans une chambre à vide, où il interagit avec un jet de gaz. Nous mesurons la brillance du plasma par un système d'imagerie, tandis que l'XUV est caractérisé simultanément par un spectromètre XUV. La figure est tirée de [Comby 18a].

I. 3 Mesure de la densité par fluorescence

La brillance du plasma dépend de la densité du gaz et des paramètres du laser qui y est focalisé. Pour avoir une mesure de la seule densité, nous fixons les paramètres du laser dans des conditions propres à l'HHG. À partir de notre laser à 1030 nm au taux de répétition de 500 kHz, nous utilisons un cristal de bêta-borate de barium (BBO) pour doubler la fréquence fondamentale du laser et générer 5 W (10 μJ) à 515 nm, avec une durée de 130 fs. Après deux réflexions sur des miroirs dichroïques pour ne garder que le 515 nm, nous élargissons le faisceau par un télescope composé de deux lentilles de focales -75 mm et 200 mm ($\times 2.66$), avant de le focaliser avec une lentille de focale 250 mm. Pour mesurer exactement la taille du foyer, nous avons préalablement prélevé une partie de faisceau par la réflexion sur deux lames en prismes à 20° de SiO_2 , puis observé le foyer sur une caméra CCD. Nous mesurons un foyer dont la taille en rayon à I_{max}/e^2 est de 11 μm avec une longueur de Rayleigh z_0 de 0.75 mm. Ceci nous amène alors à une intensité d'environ $4 \times 10^{13} \text{ W}/\text{cm}^2$.

Le laser est assez intense pour créer un plasma et conduire à l'HHG. Nous mesurons la brillance du plasma par un système d'imagerie composé d'une première lentille de focale $f = 20 \text{ cm}$; permettant un premier grandissement d'image, suivi d'une simple caméra CCD 8 bit ayant un objectif ajustable. Dans le montage expérimental, la buse est verticale et le système d'imagerie est placé sur un plan horizontal, orthogonal à la direction du jet de gaz. Cette imagerie nous permet de mesurer la distance D entre la sortie de la buse et le foyer du laser, la longueur l (FWHM) et la brillance B du plasma. Le spectre harmonique est mesuré simultanément par un spectromètre XUV. Le schéma expérimental est montré en figure 8.2.

Pour calibrer la brillance du plasma avec sa densité, nous décidons de focaliser le laser dans la chambre remplie du même gaz que celui utilisé dans le jet (argon), et de densité statique

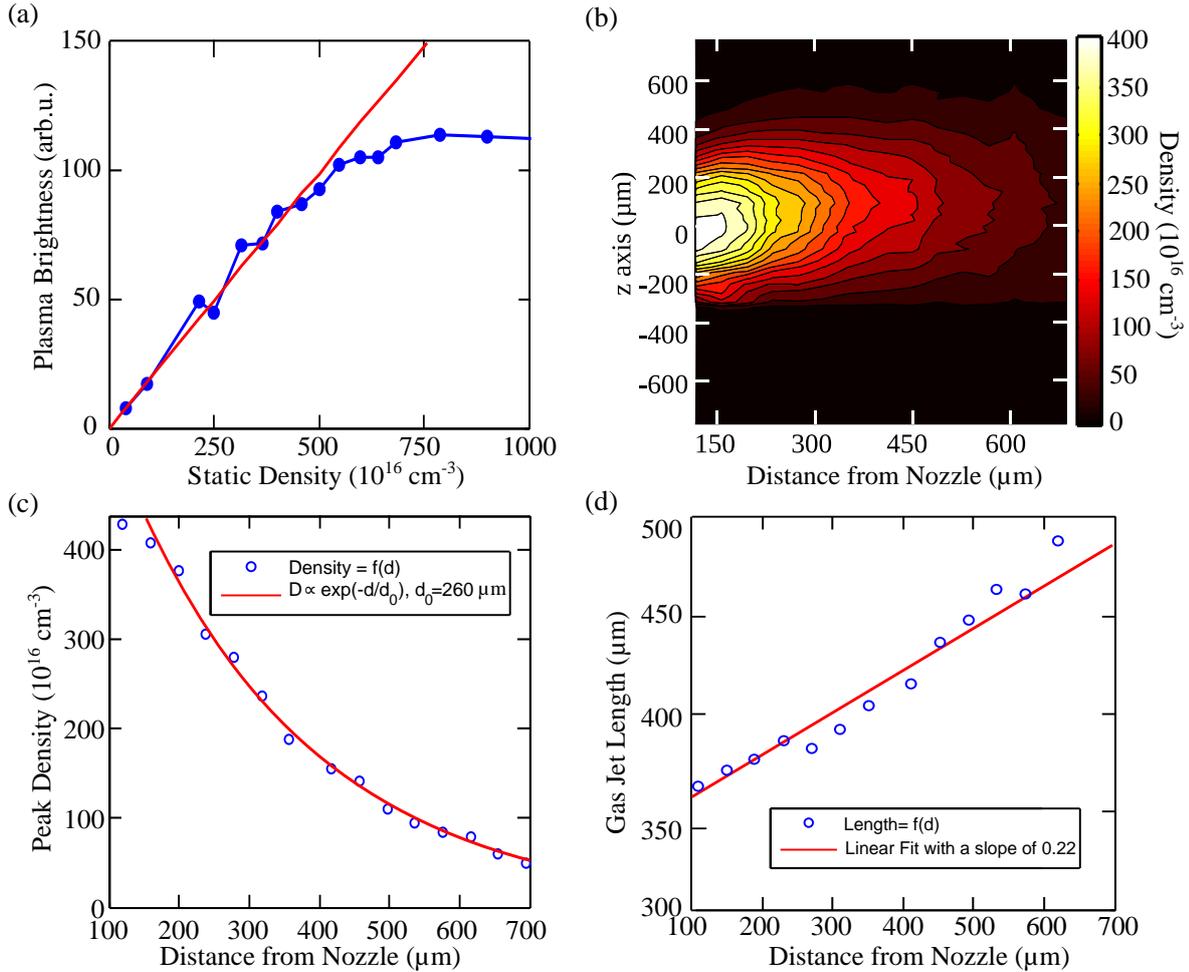


Figure 8.3 – (a) Brillance du plasma en fonction de la densité statique d’argon dans la chambre à vide fermée. Points expérimentaux (bleu) et ajustement linéaire (rouge). (b) Profil de densité du jet produit par une buse de $250 \mu\text{m}$ soumise à 2 bar de pression en amont d’argon. (c) Densité maximale à différentes distances du jet de gaz, avec un ajustement de décroissance exponentielle d’une longueur caractéristique de $260 \mu\text{m}$. (d) Largeur de la distribution de la densité selon l’axe de propagation du laser à différentes distances du jet de gaz, avec un ajustement linéaire avec une pente de 0.22. La figure est tirée de [Comby 18a].

connue. Nous augmentons alors la pression de gaz dans la chambre de 1 mbar à 1000 mbar (de 2.5×10^{16} à 2.5×10^{19} atomes/ cm^3), que nous mesurons par une jauge de pression. Le résultat de nos mesures est montré dans la courbe en figure 8.3 (a).

Nous observons une bonne linéarité entre la pression et la brillance du plasma jusqu’à environ 0.5×10^{19} atomes/ cm^3 . Nous pouvons donc remonter directement à la densité locale grâce à la brillance du plasma mesurée par une simple caméra CCD 8 bit. Au-delà de 0.5×10^{19} atomes/ cm^3 , la fluorescence sature. La saturation est due aux collisions interatomiques qui viennent diminuer la durée de vie de fluorescence. Dans l’argon à 300 K, le temps typique de collision est de 5 ns. Or 5 ns est aussi le temps typique de fluorescence pour la majeure partie des états mis en jeu. La limite de linéarité à 0.5×10^{19} atomes/ cm^3 provient donc d’une diminution de durée de vie des états excités de l’argon due aux chocs inélastiques, qui a déjà été observée dans l’émission XUV d’états excités [Beaulieu 17a]. Nous pensons que cette limi-

tation ne provient pas d'un effet de propagation non-linéaire du faisceau. En effet, notre jet est court et les effets de propagation sont peu importants. De plus notre intensité est de seulement $4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ menant à une fraction d'ionisation de 0.2 % selon le modèle Yudin-Ivanov [Yudin 01]. Ainsi la densité électronique est suffisamment faible pour provoquer une variation brutale du profil spatial du faisceau.

I. 4 Mesure du profil du jet

L'imagerie mise en place permet non seulement de mesurer la densité d dans le jet, mais aussi de retrouver sa longueur l au niveau du foyer laser et d'avoir la distance D entre la buse et le foyer du laser.

D se mesure facilement car nous observons sur chaque image les positions exactes du bout de la buse et de l'endroit du foyer. La conversion pixel/millimètre se fait grâce au diamètre externe de 6 mm de la buse qui est visible sur l'image. Ceci nous donne une résolution typique de $20 \mu\text{m}$.

l est aussi plutôt facile à mesurer : la brillance du jet selon l'axe z du laser a un profil gaussien de largeur à mi-hauteur (FWHM) typiquement de $400 \mu\text{m}$. Nous nous affranchissons de la variation longitudinale de l'intensité du laser en divisant ces distributions par celle de référence mesurée à densité statique dont la FWHM est d'environ 1 mm.

Ainsi, avec ces trois paramètres (d , l et D), nous pouvons remonter directement au profil complet du jet.

Nous souhaitons déterminer le profil du jet soumis à une pression en amont constante de 2 bar. Nous varions la distance D entre la buse et le focus de $120 \mu\text{m}$ à $700 \mu\text{m}$ en 15 pas grâce aux picomoteurs de la buse. À chaque distance D , nous mesurons la longueur l et la brillance du plasma qui nous donne la densité d grâce à la calibration de la densité illustrée dans la figure 8.3 (a). Cette méthode nous permet de dresser le profil complet du jet présenté en figure 8.3 (b). La densité décroît de manière exponentielle avec D , montrant une longueur typique à $1/e$ de $260 \mu\text{m}$, comme illustré en figure 8.3 (c). La longueur l du jet augmente linéairement avec d avec une pente de 22%. Le profil transverse gaussien et la décroissance exponentielle de densité sont typiques de jet de gaz effusif. Cependant, la lente croissance de la longueur du jet avec d n'est pas attendue par les modèles standards de fluide en expansion libre, peu visqueux à température constante [Behjat 97]. Ceci signifie que nous sommes probablement dans un régime intermédiaire entre régime effusif et expansion supersonique.

Notre méthode a l'avantage de fournir un signal très simple à mesurer et à analyser. C'est une technique optique dans le visible, ne nécessitant pas de stabilité interférométrique ou de traitement d'image spécifique. Elle est précise pour des densités de gaz faibles jusqu'à 0.5×10^{19} atomes/ m^3 (200 mbar).

II Optimisation macroscopique des harmoniques

Grâce à notre technique, nous sommes capables de mesurer le profil de jet de gaz tout en mesurant le flux et le spectre XUV issu de l'HHG. Nous pouvons donc mesurer le flux XUV

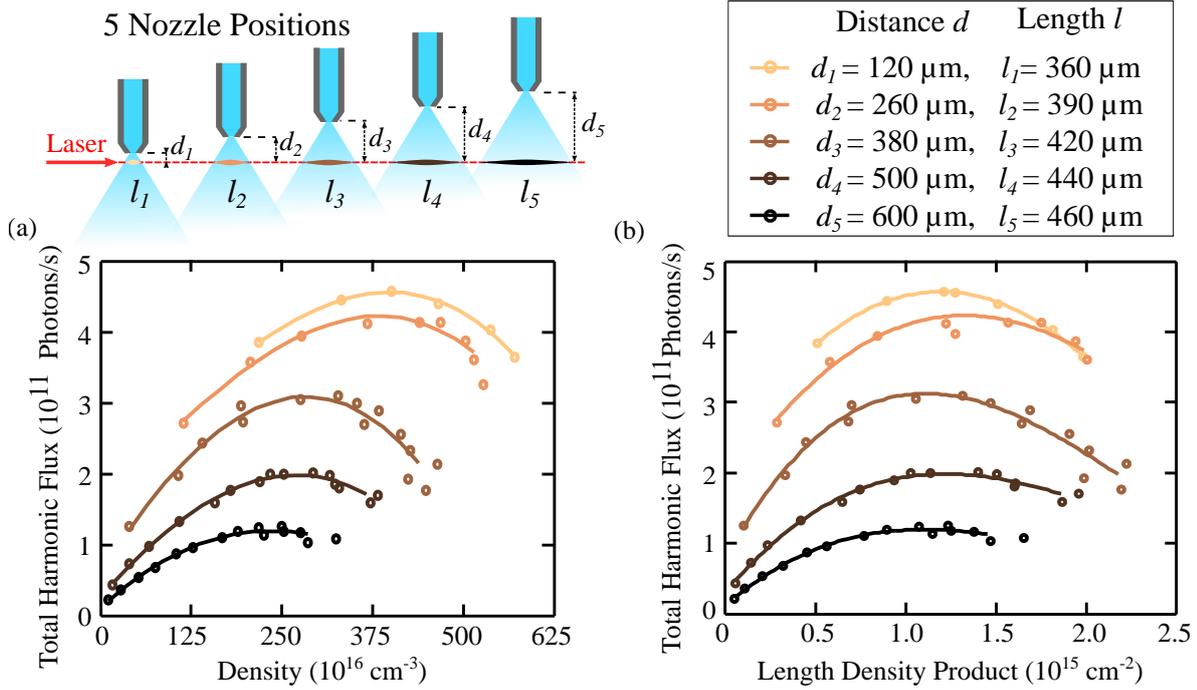


Figure 8.4 – (a) Flux harmonique en fonction de la densité à différentes distances de la buse. (b) Flux harmonique en fonction du produit longueur-densité. Les cercles sont les points de mesure et les lignes sont des courbes interpolées servant de guide visuel. La figure est tirée de [Comby 18a].

en connaissant parfaitement nos conditions macroscopiques (longueur, densité), et utiliser ces données quantitatives pour optimiser le processus.

Nous présentons le montage en figure 8.2 où nous produisons des harmoniques tout en caractérisant notre jet de gaz. Notre spectre est typiquement constitué des harmoniques 7, 9 et 11 du 515 nm et est dominé par H9 avec un contraste 1 : 12 : 2. Nous enregistrons 5 jeux de données de flux XUV pris à différentes distances de la buse, de 120 à 600 μm , correspondant à des longueurs de milieu variant entre 330 et 470 μm . À chaque étape, nous varions la pression en amont de 0.5 à 8 bar par pas de 0.5 bar et nous remontons à la densité du jet par la calibration de la brillance du plasma. Ces données sont présentées en figure 8.4 (a). Nous remarquons que plus le jet est court, plus la densité nécessaire pour atteindre le maximum du signal XUV est grande. De plus, le flux moyen est bien plus élevé lorsque nous sommes proches de la buse que lorsque nous sommes éloignés.

Ainsi en figure 8.4 (b), nous modifions l'axe des abscisses par le produit densité-longueur $d \cdot l$, dont l'importance a déjà été soulignée dans le chapitre théorique traitant de l'accord de phase. Le produit $d \cdot l$ doit avoir ultimement une valeur proche de $2/\sigma$, où σ est la section efficace d'absorption. Dans la figure 8.4 (b), tous les flux XUV maximisent au même $d \cdot l$ à environ $(d \cdot l)_{opt} = 1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Or pour H9 à 515 nm, l'énergie de photons est de 21.6 eV où $\sigma = 3.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, conduisant bien à une valeur de $(d \cdot l)_{opt}$ proche de $2/\sigma$. Ceci prouve de manière expérimentale grâce à une simple imagerie de plasma que la condition sur la longueur et la densité (6.59) est bien vérifiée.

Il nous reste maintenant à déterminer la longueur de cohérence pour savoir si nous satis-

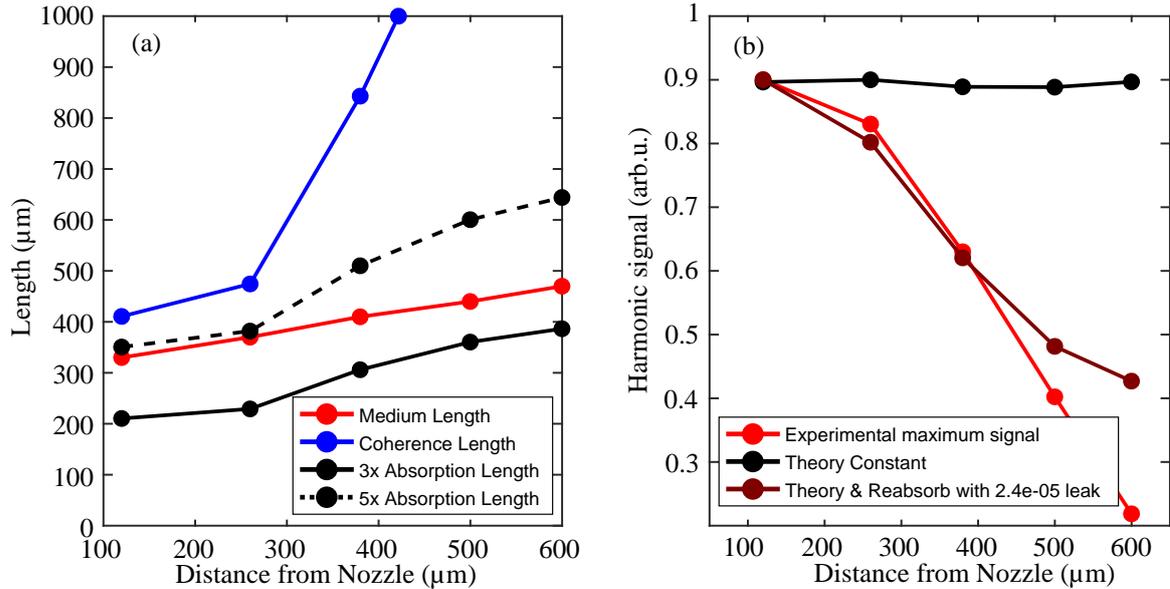


Figure 8.5 – (a) Longueur du jet, longueur de cohérence et longueur d’absorption mesurées au signal harmonique maximal pour chaque distance de buse. (b) Évolution du signal harmonique maximal expérimental et théorique en fonction de la distance. La figure est tirée de [Comby 18a].

faisons la deuxième condition 6.60. Cette longueur de cohérence peut être connue en calculant la dispersion du milieu (indice de réfraction), la dispersion électronique (fraction d’ionisation) et la phase de Gouy (rayon du faisceau w_0). Nous négligeons dans ce cas le terme du dipôle atomique car le foyer est au centre du jet et le jet est suffisamment fin ($400 \mu\text{m}$) devant le paramètre confocal (1.2 mm). Étant à $4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, nous calculons la fraction d’ionisation par le modèle Yudin-Ivanov qui donne 0.2% . Elle est très faible devant la fraction d’ionisation critique, ce qui permet de négliger la dispersion électronique. Nous calculons alors facilement la longueur de cohérence pour chaque longueur de jet dans les conditions de densité maximisant le flux. Nous présentons en figure 8.5 (a) les longueurs de jets, longueurs d’absorption et longueurs de cohérence associées à nos 5 distances buse/foyer considérées.

Nous observons dans cette figure que nous respectons dans chacun des cas les deux conditions $l > 3l_{abs}$ et $l_{coh} > 5l_{abs}$. Ceci prouve que nous arrivons à avoir une source de gaz parfaitement optimisée qui maximise la réponse du milieu en termes de génération d’harmoniques. Cependant, il reste un point que nous n’expliquons pas encore : pourquoi le signal est-il plus faible lorsque nous nous éloignons de la buse ? Cette observation peut apparaître surprenante car nous respectons toujours les conditions sur l’accord de phase macroscopique. Ceci s’explique en fait par une plus forte réabsorption due au gaz résiduel. Quand nous nous éloignons du jet, nous observons en figure 8.3 (c) une décroissance exponentielle de la densité. Ceci oblige à augmenter fortement la pression en amont pour optimiser le signal. Le vide résiduel dans la chambre de génération d’harmoniques augmente alors quand la pression en amont croît. Ainsi, nous avons affaire à un vide relativement mauvais qui conduit à une plus forte réabsorption. Nous pouvons aussi le voir plus intuitivement : lorsque nous nous retrouvons loin de la buse, une grande partie du gaz n’ira pas directement interagir avec le laser et le gaz en trop n’induit que de la réabsorption. Nous pouvons estimer la réabsorption due par une loi typique de fuite

en $\exp(-\sigma \cdot \eta_{\text{fuite}} \cdot P_{\text{amont}} \cdot l_{\text{fuite}})$, où $\eta_{\text{fuite}} = 2.4 \times 10^{-5}$ est le taux de fuite de la pression en amont P_{amont} , entraînant l'absorption de l'XUV sur une distance $l_{\text{fuite}} \sim 10$ cm. Ces chiffres sont en accord avec les dimensions du trou de pompage différentiel et les capacités de pompage de notre montage expérimental. Cette loi de réabsorption est montrée en figure 8.5 (b) et explique de manière qualitative la baisse de signal lorsque nous nous focalisons l'impulsion trop loin de la buse.

Chapitre 9

Optimisation du flux harmonique par changement de la fréquence centrale

Nous avons montré dans le chapitre précédent que nous sommes capables d’optimiser la réponse macroscopique de notre milieu générateur. Pour augmenter encore l’efficacité de conversion, il faut maintenant améliorer la réponse atomique. En optimisant ces deux aspects, nous montrerons que nous pouvons atteindre des flux proches des plus hautes valeurs de flux XUV mesurés. Cette expérience a été réalisée en collaboration Aura Gonzalez, Florent Guichard et Yoann Zaouter d’Amplitude Laser Group.

Les flux XUV les plus élevés reportés ont été obtenus par des amplificateurs dopé Yb fibrés (YDFA) dans un montage de post-compression ($0.832 \text{ mW} \pm 0.2 \text{ mW}$ dans du krypton par Klas *et al.* [Klas 16]) ou par cavité régénérative ($\sim 2 \text{ mW}$ produit dans le xenon par Porat *et al.* [Porat 18]). D’autres expériences ayant des flux importants peuvent être trouvées dans la figure 6.4. La stratégie de Porat *et al.* pour produire un flux très important est d’utiliser la très grande puissance intracavité et d’optimiser la vitesse de l’écoulement du gaz pour éviter que le milieu ne soit trop ionisé après plusieurs aller-retour du faisceau dans la cavité. Celle de Klas *et al.* est de raccourcir la durée d’impulsion pour limiter l’ionisation, puis de diminuer la longueur d’onde de génération pour améliorer la réponse atomique.

En effet, l’efficacité de conversion HHG dépend fortement de la pulsation laser ω_L [Balcou 92, Shiner 09, Lai 13, Marceau 17, Wang 15, Popmintchev 15], le processus étant bien plus efficace pour les courtes longueurs d’ondes. Cette amélioration s’explique principalement au niveau atomique par un étalement spatial transverse plus faible du paquet d’onde électronique dans le continu. Cet effet s’observe notamment dans la figure 6.6 dans le chapitre introductif de l’HHG où l’excursion des électrons entre ionisation et recombinaison est restreinte à une durée inférieure à celle du cycle optique T_0 . Pour une durée de cycle plus courte, l’excursion sera plus faible et le paquet d’onde électronique subira un étalement spatial transverse (proche de celui d’une onde libre) plus faible, optimisant alors de fait la recombinaison électronique avec l’ion parent.

L’intérêt de diminuer la longueur d’onde de génération pour augmenter le flux devient donc une évidence. Nous pouvons essayer d’extraire une loi en puissance de la réponse harmonique en fonction de la longueur d’onde de génération en λ^α tout comme nous l’avons fait pour l’intensité

où le dipôle dépend typiquement de I en I^4 (voir équation (6.12)). Utilisant un modèle TDSE, Colosimo *et al.* [Colosimo 08] ont extrait la dépendance de la réponse atomique du dipôle d_{HHG} avec la longueur d'onde :

$$d_{HHG} \propto \lambda^{-5.5} \equiv d_{HHG} \propto \omega_L^{5.5} \quad (9.1)$$

Malheureusement, il est difficile de suivre cette loi expérimentalement car elle semble dépendre de la gamme de longueur d'onde considérée. Les lois de puissance reportées varient énormément et présentent des dépendances en ω_L^{6-7} [Shiner 09] dans le mid-IR, et ω_L^{4-5} [Lai 13, Marceau 17], ω_L^6 [Wang 15] ou ω_L^8 [Popmintchev 15] dans l'UV-visible.

I Gamme spectrale atteinte

La façon la plus simple et la plus efficace de diminuer la longueur de notre source est de générer les premières harmoniques de la source laser dans des cristaux non-linéaires. Les longueurs d'onde des 4 premières harmoniques sont 1030 nm (fondamental), 515 nm, 343 nm et 257 nm. Leur énergie de photon respective est 1.2, 2.4, 3.6 et 4.8 eV. Pour plus de commodités, nous appellerons ces quatre harmoniques ω_L , $2\omega_L$, $3\omega_L$ et $4\omega_L$. Ces informations sont résumées dans le tableau 9.1

Harmonique	1	2	3	4
Acronyme	ω_L	$2\omega_L$	$3\omega_L$	$4\omega_L$
Longueur d'onde (nm)	1030	515	343	257
Énergie de photon (eV)	1.2	2.4	3.6	4.8

Table 9.1 – *Tableau des 4 premières harmoniques d'un laser Yb.*

L'intérêt de développer cette source pseudo-accordable avec les quatre premières harmoniques est multiple. Le premier point essentiel est d'arriver à augmenter le flux dans l'XUV. Comme nous l'avons vu précédemment, générer à partir de longueurs plus courtes dans l'UV peut nous permettre d'augmenter drastiquement le flux par la loi de dépendance en longueur d'onde 9.1.

Un second point intéressant de changer la longueur d'onde centrale de génération qui nous permet de varier la gamme XUV atteint par la source. En effet, lors de l'HHG, les harmoniques générées par une impulsion $n\omega_L$, avec $n=1, 2, 3$ ou 4 , sont les harmoniques $(2p+1) \times n\omega_L$ avec p entier. Or il existe peu de combinaisons possibles entre p et n donnant le même facteur $(2p+1) \times n$. Ainsi effectuer de l'HHG avec les $n\omega_L$ permet d'atteindre des énergies de photon totalement différentes. Il est donc intéressant d'avoir cette accordabilité si nous cherchons à cibler une longueur d'onde XUV particulière. Si nous devons développer une source monochromatique, il faut alors isoler une longueur d'onde par des filtres ou des réflexions sur des miroirs XUV qui ont chacun des bandes passantes données. Il est alors bien plus facile d'isoler une énergie de photon en particulier si les harmoniques du $n\omega$ sont bien espacés. L'espacement des harmoniques étant de $2n\omega_L$, il peut être ainsi bien plus facile d'isoler une énergie de photon en générant à partir de l'UV. Cependant l'UV a l'inconvénient d'avoir une énergie de coupure $\hbar\omega = I_p + 3.17U_p$

faible. Comme la coupure dépend linéairement de l'énergie pondéromotrice U_p (6.2) et que U_p dépend quadratiquement de λ (6.3), il est souvent très avantageux de générer de l'XUV lointain avec un laser opérant dans l'infrarouge. Nous pouvons théoriquement augmenter l'intensité pour augmenter l'énergie de coupure, mais nous sommes généralement limité autour de 2×10^{14} W/cm², car au dessus de cette valeur, le milieu devient trop ionisé. Pour récapituler cette discussion, nous dressons un tableau des harmoniques atteignables à une intensité typique de 1×10^{14} W/cm² par les différentes harmoniques primaires $n\omega_L$ dans le tableau 9.2. L'énergie maximale atteinte est donnée par la loi de coupure dans l'argon, compte tenu du potentiel d'ionisation de ce dernier (15.76 eV). La coupure apparaît à 47, 24, 19 et 18 eV pour 1, 2, 3 et $4\omega_L$ respectivement.

Numéro Harmonique	5	7	9	11	13	15	17	19	21	...	39
Harmonique ω_L (eV)	-	-	-	-	-	18	20.4	22.2	25.2	...	46.8
Harmonique $2\omega_L$ (eV)	-	16.8	21.6	26.4	-	-	-	-	-	...	-
Harmonique $3\omega_L$ (eV)	18	25.2	-	-	-	-	-	-	-	...	-
Harmonique $4\omega_L$ (eV)	24	-	-	-	-	-	-	-	-	...	-

Table 9.2 – *Tableau des énergies de photons XUV atteignables par les 4 premières harmoniques du laser Yb, en générant dans l'argon à 1×10^{14} W/cm². Les harmoniques sous le seuil d'ionisation de l'argon à 15.76 eV ne sont pas montrées car l'absorption est souvent importante pour ces dernières. Pour 2,3 et $4\omega_L$, nous avons aussi montré une harmonique au dessus de la coupure.*

II Doublement, triplement et quadruplement de fréquence

Nous présentons dans cette partie l'optimisation expérimentale des 4 premières harmoniques du laser Yb dans des cristaux non-linéaires, ainsi que la caractérisation de leurs profils spatiaux.

II. 1 Efficacités de conversion

Nous souhaitons obtenir le meilleur taux de conversion pour les 4 premières harmoniques. Comme la génération d'harmoniques est un phénomène non-linéaire, il est préférable d'utiliser à chaque fois la plus grande énergie de l'impulsion. Nous utilisons donc notre laser Tangerine au plus faible taux de répétition et à la plus haute énergie : 166 kHz pour 300 μ J à 50 W de puissance moyenne. La durée du fondamental, mesurée par un SHG-FROG, est de 135 fs.

Pour générer la seconde harmonique ($2\omega_L$), nous envoyons le 1030 nm dans un cristal BBO de type I ($\theta = 23^\circ$) de 1 mm d'épaisseur. Après deux miroirs dichroïques, nous avons un rendement de conversion de 44 %, soit une puissance moyenne de 22 W et une énergie par impulsion de 135 μ J. D'autres longueurs de cristaux, pour différentes tailles de faisceaux ont été testées, mais ont montré des efficacités de conversion plus faibles. La durée d'impulsion du faisceau à $2\omega_L$, caractérisée par un SHG-FROG fait maison, est de 135 fs FWHM. Le fait que le faisceau fasse 135 fs, et non $135/\sqrt{2}$ fs comme attendu si nous doublions toute la bande du spectre, souligne que nous sommes en régime de saturation de génération dans le BBO.

Pour générer la troisième harmonique ($3\omega_L$), nous sommes la première et seconde harmonique dans une géométrie en ligne, compact et stable. Le faisceau traverse d'abord une lame

d'onde $\lambda/2$ pour projeter une partie la polarisation initiale horizontale y sur l'axe horizontal x . Nous avons donc deux composantes du champ : $E_x(\omega)$ selon x et $E_y(\omega)$ selon y . En passant par une lame biréfringente, le champ $E_x(\omega)$ est retardé par rapport à $E_y(\omega)$. Ensuite, la lumière se propage dans un cristal de BBO de type I ($\theta = 23^\circ$), où seulement $E_y(\omega)$ est doublé pour donner $E_x(2\omega)$, un champ de seconde harmonique selon x . Grâce à la dispersion lors de la propagation dans le cristal de BBO, $E_x(\omega)$ rattrape son retard initial et revient à hauteur de $E_x(2\omega)$. Les champs $E_x(\omega)$ et $E_x(2\omega)$ arrivent alors au même moment sur le cristal de BBO de type I d'épaisseur 0.75 mm ($\theta = 32.5^\circ$) pour générer le champ de troisième harmonique $E_y(3\omega)$. L'avantage de séparer avant les deux polarisations du 1030 nm est que les champs ω et 2ω ont la même direction de polarisation ce qui nous permet d'utiliser un cristal de type I bien plus efficace que ceux de types II. Après 3 miroirs dichroïques ($HT\omega_L-2\omega_L / HR 3\omega_L$), nous obtenons un maximum de puissance moyenne de 12 W (72 μ J, 24 % d'efficacité de conversion). Nous nous limitons cependant à 9.4 W (16 % d'efficacité de conversion) pour éviter des effets thermiques importants dus à l'absorption. En effet, dans l'UV à 343 nm où les faisceaux sont petits, une absorption non-linéaire à 2 photons est possible dans le cristal de BBO [Dubietis 00] et peut perturber le mode spatial du faisceau. Nous estimons la durée du $3\omega_L$ à 140 fs environ par un programme de calcul d'optique non-linéaire SNLO [Smith 19]. Nous n'avons pas pu mesurer la durée du faisceau expérimentalement car il est difficile de faire de la génération de deuxième harmonique du 343 nm, nécessaire aux appareils de mesures d'impulsions ultra-brèves standards.

Pour effectuer la génération de la quatrième harmonique ($4\omega_L$), nous avons simplement doublé le $2\omega_L$. Ainsi nous envoyons le $2\omega_L$ dans un cristal de BBO de type I ($\theta = 50^\circ$) d'épaisseur 0.2 mm. L'épaisseur du BBO est ici limitée à cause de la différence de vitesse de groupe importante dans l'UV entre le $2\omega_L$ (515 nm) et le $4\omega_L$ (257.5 nm), qui empêche une superposition temporelle sur une longue distance de propagation. Nous arrivons finalement à 2 W (12 μ J, 4 % d'efficacité de conversion) de $4\omega_L$. La durée est aussi estimée par SNLO à 130 fs FWHM. Nous avons préalablement installé un télescope -150 mm / 250 mm pour agrandir le faisceau et éviter une absorption à deux photons très importante dans le cristal de BBO lui-même [Dubietis 00]. Cette absorption qui était déjà présente dans le $3\omega_L$, est ici bien plus critique. La manipulation de faisceaux UV de forte puissance est d'ailleurs assez complexe, et nécessite de n'utiliser pour les optiques en transmission que de la silice fondue de qualité UV ou du CaF_2 de très haute qualité (Crystran).

II. 2 Mesures des profils spatiaux

La qualité des profils spatiaux est un élément primordial pour l'HHG. Nous avons donc fait une étude systématique des profils de chaque harmonique issue des cristaux de BBO.

Le faisceau initial du 1030 nm a une taille w_0 à I_{max}/e^2 de 1.4 mm. Nous agrandissons la taille du faisceau par des télescopes en miroir. Grâce au télescope en réflexion, nous nous affranchissons de l'absorption dans les optiques en transmission qui peut perturber le front d'onde. L'absorption est d'autant plus importante pour les faisceaux issus du doublement, triplement ou quadruplement de fréquence (centres colorés, absorption multiphotonique, etc...). Pour le ω_L

et le $2\omega_L$, nous utilisons un télescope -100 mm/ 300 mm. Pour mesurer ensuite le foyer, nous utilisons une lentille de focale $f = 300$ mm. Après deux réflexions sur des lames à face non parallèle et après avoir traversé suffisamment de densité (densité optique totale de 40 environ), nous focalisons le faisceau sur une caméra CCD de $3.75 \mu\text{m}$ de résolution. Les images de nos foyers sont présentées en figure 9.1 (a) et (b). Le faisceau fondamental possède une excellente qualité spatiale au foyer avec une taille w_0 de $26 \mu\text{m}$. La taille du $2\omega_L$ est de $20 \mu\text{m}$ avec une forme de croix caractéristique d'un astigmatisme causé par un alignement imparfait du télescope couplé à une perturbation du front d'onde due à des effets thermiques dans le cristal de BBO. Nous n'avons observé aucune variation du profil spatial avec la puissance du laser. Nous avons aussi mesuré la taille du faisceau avant focalisation (avant la lentille de focal $f = 300$ mm) en envoyant directement le faisceau sur la CCD. Pour estimer la qualité de focalisation, nous introduisons une grandeur LD (limite de diffraction), qui définit l'écart de la taille réelle du foyer par rapport à des calculs gaussiens en limite de diffraction. :

$$LD = \pi \frac{w_0 w_1}{\lambda f} \quad (9.2)$$

LD vaut 1 quand le faisceau est parfait. En mesurant w_1 , nous obtenons alors un LD de $\sim 1/1.2$ selon les directions horizontale et verticale à ω_L , et de $\sim 1.2/1.2$ à $2\omega_L$. Ainsi pour le ω_L et le $2\omega_L$, la distribution spatiale du faisceau reste toujours très bonne.

Nous avons aussi effectué ces mesures pour le $3\omega_L$, agrandi par un télescope -100 mm/ 500 mm en miroirs diélectriques puis focalisé par une lentille de focale $f = 300$ mm. Le profil spatial à 8 W est montré en figure 9.1 (c). Le profil au foyer semble bien gaussien, mais nous avons observé que la taille avant focalisation w_1 diminuait avec la puissance tandis que la taille au foyer w_0 augmentait. Nous présentons ces mesures dans le graphe en figure 9.1 (e). w_1 diminue de 6.5 mm à 3.5 mm lorsque la puissance passe de 0.5 à 8 W tandis que w_0 passe de 8.5 à $13 \mu\text{m}$. À haute puissance, nous mesurons un LD de 1.4. Cette dégradation du faisceau est due à de la réabsorption dans le cristal qui le déforme localement par élévation de la température, modifiant alors son profil spatial.

Finalement, à $4\omega_L$ nous n'avons mesuré que le profil en champ proche nous donnant w_1 car nous n'avons pas de caméra sensible à 257 nm avec une résolution de quelques microns. Le profil en champ proche est montré en figure 9.1 (d). Le profil semble assez bon même s'il est un peu elliptique. En figure 9.1 (f), nous traçons le profil du faisceau selon x et y (w_x, w_y) et la moyenne géométrique des deux. Nous observons bien que la taille moyenne ne change pas, mais que le faisceau devient de plus en plus elliptique selon x avec la montée en puissance. L'apparition de cette ellipticité est due à la montée en température dans le cristal qui change l'acceptance angulaire du processus d'accord de phase.

Nous avons montré que les profils spatiaux de nos faisceaux sont de bonne qualité. Nous pouvons aussi déterminer quantitativement l'intensité au foyer, qui est un des paramètres les plus important de l'HHG.

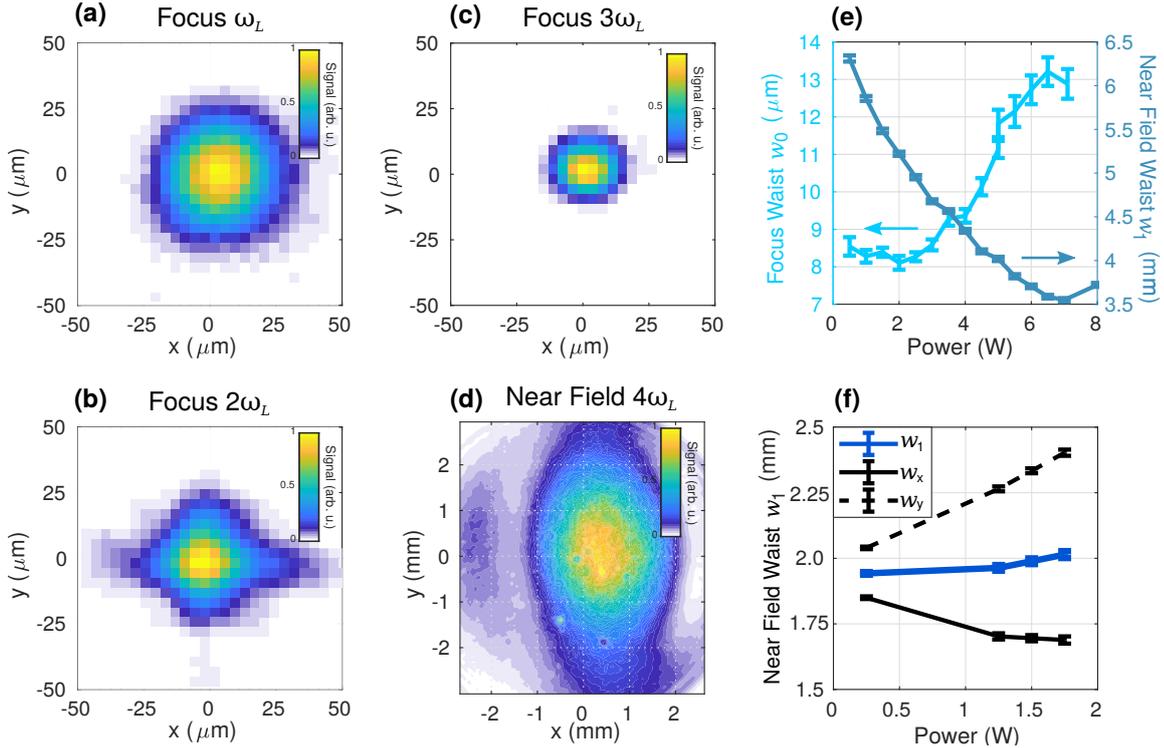


Figure 9.1 – Mesure des profils spatiaux des quatre premières harmoniques. (a) Foyer à ω_L après un télescope -100 mm/300 mm et une lentille $f=300$ mm. (b) Foyer à $2\omega_L$ après un télescope -100 mm/300 mm et une lentille $f=300$ mm. (c) Foyer à $3\omega_L$ après un télescope -100 mm/500 mm et une lentille $f=300$ mm. (d) Champ proche à $4\omega_L$ après un télescope -100/500. (e) Mesure de la taille du faisceau à $3\omega_L$ après un télescope de -100 mm/500 mm (w_1) et au foyer (w_0) avec une lentille $f=300$ mm. (f) Mesure de la taille du faisceau à $4\omega_L$ après un télescope de -100 mm/500 mm (w_1) et de sa projection sur les axes x (w_x) et y (w_y). La figure est extraite de [Comby 19].

III Spectres HHG résolus spatialement

La qualité du profil spatial d'une source XUV est essentielle pour les applications. Pour caractériser les profils spatiaux et les spectres typiques obtenus avec notre source, nous présentons en figure 9.2 les spectres XUV générés à partir des impulsions $n\omega_L$. Les conditions d'intensité et de densité de milieu ont été préalablement optimisées.

Comme attendu, chaque spectre est constitué des harmoniques impaires de la fréquence laser. La coupure s'étend beaucoup plus loin pour l'impulsion fondamentale à ω_L à 49.2 eV (H41) - près du minimum de Cooper de l'argon [Cooper 62, Higuët 11] situé autour de 53 eV - et atteint 36 eV (H13) pour $2\omega_L$, 25,2 eV (H7) pour $3\omega_L$ et 24 eV (H5) pour $4\omega_L$. La largeur spectrale des harmoniques dans la région du plateau est trop étroite pour être résolue par notre spectromètre et devrait être d'environ 30 meV. Spatialement, nous observons un écrêtage haut/bas dû à une fente utilisée pour occulter une partie du faisceau incident. Nous n'observons pas d'autres caractéristiques frappantes telles que celles résultantes d'interférences entre des trajectoires longues ou entre trajectoires courtes et longues [Gonzalez 18, Catoire 16]. La simplicité des profils spatiaux démontre le potentiel de la source pour des applications d'imagerie.

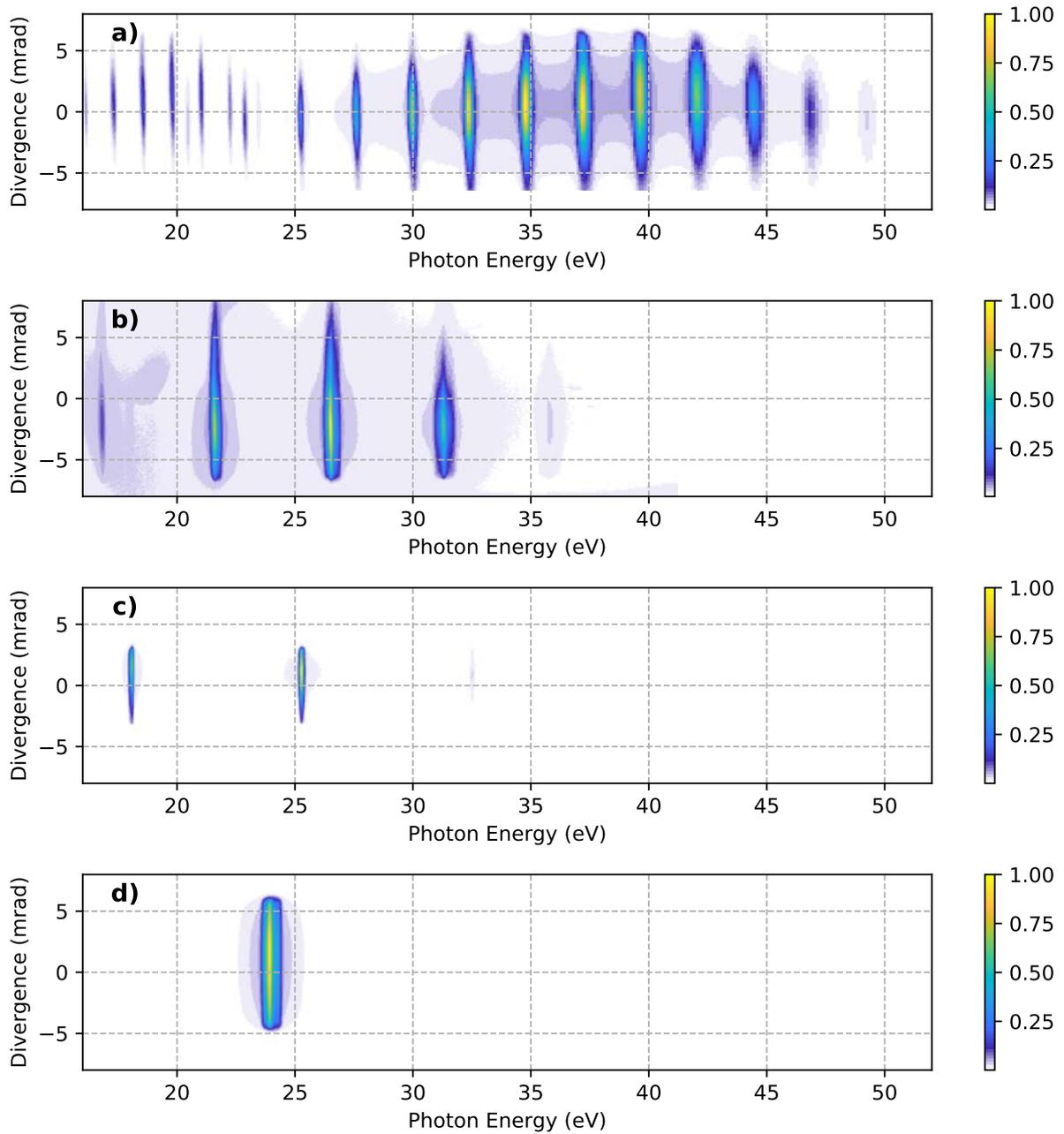


Figure 9.2 – (a)-(d) Spectres HHG résolu spatialement généré avec le $1, 2, 3$ et $4\omega_L$ à des intensités de $1.5, 2.8, 3.4$ et $1.6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. La pression en amont de l'argon est de 2 bar à ω_L , et de 1 bar pour $2, 3$ et $4 \omega_L$, conduisant à une densité maximale dans le milieu générateur de $4.5 \times 10^{18} \text{ atomes/cm}^3$ ou $3.5 \times 10^{18} \text{ atomes/cm}^3$, respectivement. Les spectres à 3 et $4 \omega_L$ sont enregistrés avec un filtre Al. Les pics entre les harmoniques basses dans le spectre à ω_L sont dus à l'ordre 2 du réseau. La figure est extraite de [Comby 19].

IV Méthode de mesure de flux XUV

Pour mesurer le flux XUV, nous utilisons une photodiode XUV calibrée par le Physikalisch-Technische Bundesanstalt Berlin devant un filtre Al de 157 nm d'épaisseur. La transmission des filtres est mesurée directement par notre spectromètre XUV et est montré en figure 9.3 (a).

Différents filtres ont été utilisés car ils avaient fondu à cause de la puissance moyenne ou ils avaient été détruits par une remontée d'air trop violente. La transmission est maximale autour de 45% dans la zone des 32-50 eV, ce qui est remarquablement plus bas que les 70% attendus par CXRO [Henke 93]. Ceci est dû à l'apparition d'une couche d'oxyde Al_2O_3 qui vient se déposer sur les deux faces du filtre Al. Cela induit une transmission générale plus faible dans la gamme des 25-50 eV et mène aussi à une forte diminution de la transmission en dessous de 20 eV due à des réflexions multiples de type interféromètre de Fabry-Pérot. Cette très basse transmission a déjà été observée et interprétée de la même façon (voir Supplementary Information de Wang *et al.* [Wang 15]).

Nous avons dû prendre des précautions supplémentaires pour les mesures à ω_L et $2\omega_L$. En effet, les filtres Al fondent dès qu'ils reçoivent plusieurs Watts de puissance moyenne. Nous devons alors trouver un moyen pour diminuer la puissance qu'ils reçoivent à ω_L (50 W) et $2\omega_L$ (22 W). Nous avons utilisé une paire de lames de SiO_2 sous 20° d'incidence avec un revêtement de Nb_2O_5 . La rugosité de la surface doit être excellente pour éviter la diffusion de l'XUV. Ces lames transmettent la majorité de la puissance du fondamental mais réfléchissent relativement bien l'XUV. L'ensemble des deux lames permet d'évacuer 58 % et 99.3 % de la puissance laser en polarisation s et p, respectivement, à 1030 nm, et 40 % et 99.5 % à 515 nm. Elles protègent donc bien les filtres de la haute puissance incidente notamment en polarisation p. Pour mesurer le taux de réflexion dans l'XUV, nous avons effectué deux mesures consécutives du spectre XUV avec les lames insérées puis en les enlevant rapidement, sans devoir reprendre l'alignement du spectromètre XUV grâce à la platine sur laquelle il est situé (voir schéma en figure 7.6). Les coefficients de réflexion d'une seule lame en polarisation s et p dans l'XUV sont montrés en figure 9.3. Les coefficients de réflexion se situent dans la gamme des 20 à 55 % en polarisation s et de 5 à 30 % en polarisation p pour l'association de deux lames. Nous observons une chute de réflexion autour de 40 eV, apparaissant plutôt autour de 35 eV pour le Nb seul (CXRO [Henke 93]).

Pour rappel, nous estimons le flux par harmonique à partir de notre spectre et du flux total mesuré à la photodiode derrière un filtre. En répartissant le flux total selon le poids respectif de chaque harmonique dans le spectre, en tenant compte de la transmission des filtres Al et de la réflectivité du Nb_2O_5 , nous déterminons précisément le flux par harmonique. Nous avons aussi tenu compte d'une obturation du filtre Al qui peut avoir un diamètre plus petit que la taille du faisceau. Selon ces considérations, associées aux fluctuations de signal typiques de la mesure de la photodiode, nous estimons la précision de mesure à 20 %. Nous soulignons que nous n'avons pas renormalisé le signal en tenant compte de l'absorption due au gaz résiduel, comme cela a pu être fait par Klas *et al.* [Klas 16].

V Optimisation de l'HHG

Introduction Les conditions optimales de production sont déterminées par trois processus :

- (i) la réponse du dipôle atomique, qui augmente de façon non linéaire avec l'intensité du laser ;
- (ii) la réabsorption XUV, qui augmente avec la densité et la longueur du milieu ;
- (iii) l'accord de phase, dont la dépendance avec la densité et l'intensité est complexe.

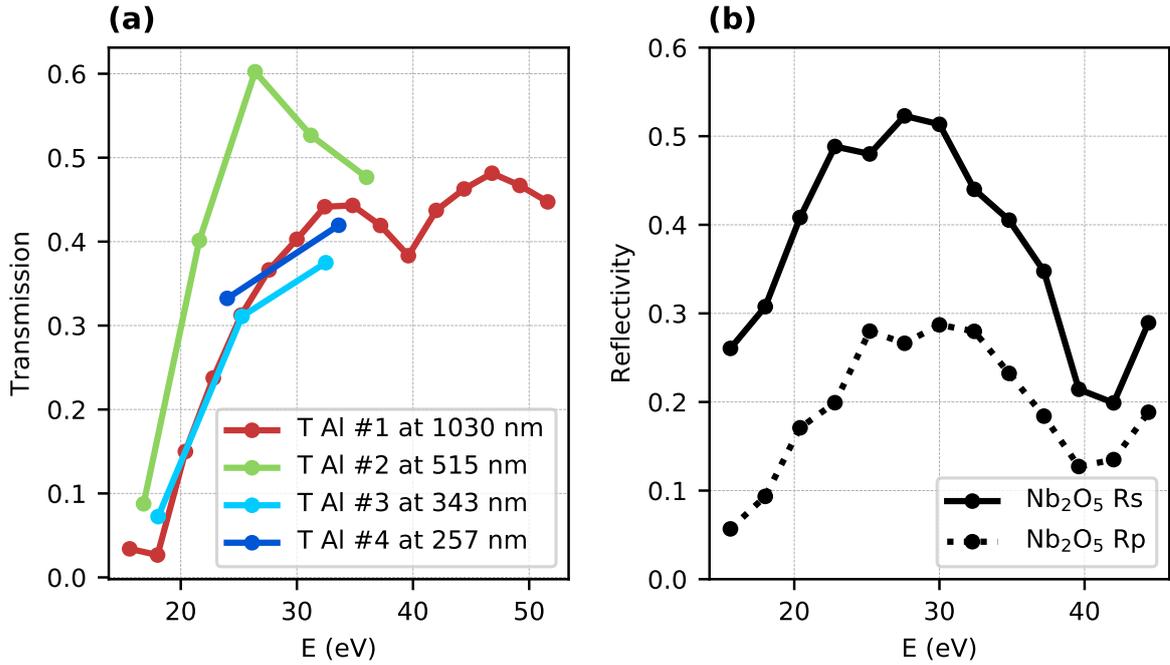


Figure 9.3 – (a) Transmission du filtre Al de 157 nm d'épaisseur à chaque ω_L . Le filtre n'est pas le même pour chaque ω_L . (b) Coefficient de réflexions de deux lames Nb_2O_5 en polarisation s et p à $\sim 20^\circ$ d'incidence. La figure est extraite de [Comby 19].

À partir de la réponse du dipôle atomique, le flux harmonique varie comme : $I_q \propto I^{q_{\text{eff}}}$, où I est l'intensité du laser et q_{eff} la non-linéarité effective du processus, qui est généralement 4 comme discuté précédemment (voir équation (6.12)). Cette dépendance peut être exprimée en fonction de l'énergie d'impulsion laser E et de la taille du faisceau au foyer w_0 : $I_q \propto (E/w_0^2)^{q_{\text{eff}}}$. Il semble donc que plus nous focalisons le faisceau, plus le flux est élevé. Toutefois, cette affirmation doit être nuancée. Si l'intensité est trop élevée, les atomes sont complètement ionisés sur le front montant de l'impulsion et il n'y a plus de population dans l'état fondamental disponible pour produire de l'XUV. Une procédure d'optimisation doit donc être définie pour produire le flux HHG le plus élevé possible.

Résultats expérimentaux Notre méthode d'optimisation du flux HHG consiste à trouver la taille du foyer w_0 produisant l'intensité laser optimale pour maximiser l'efficacité de conversion XUV. Expérimentalement, nous procédons comme suit : nous ajustons l'espacement des miroirs du télescope et la distance focale de la lentille pour fixer w_0 . Nous augmentons ensuite pas à pas l'énergie de l'impulsion laser E et nous mesurons le flux HHG à chaque pas. Si nous observons une saturation du flux tout en augmentant l'énergie, cela signifie que nous focalisons trop fort. Nous augmentons ensuite w_0 jusqu'à ce que nous atteignons le flux maximum à l'énergie d'impulsion maximum. Puisque nous avons découvert que la taille des faisceaux 3 et $4\omega_L$ change avec la puissance, nous devons pour eux adapter notre protocole. Pour ces longueurs d'onde, nous maintenons le faisceau à sa puissance maximale et réglons l'intensité au foyer en plaçant des iris de différents diamètres avant la focalisation. Nous mesurons la puissance transmise pour chaque diamètre d'iris, et nous estimons la taille de la tâche focale par des

calculs d'optique de Fourier standards. Il est à noter que pour chaque longueur d'onde, nous optimisons également tous les autres paramètres expérimentaux tels que la position du foyer, la longueur et la densité du jet du gaz d'argon.

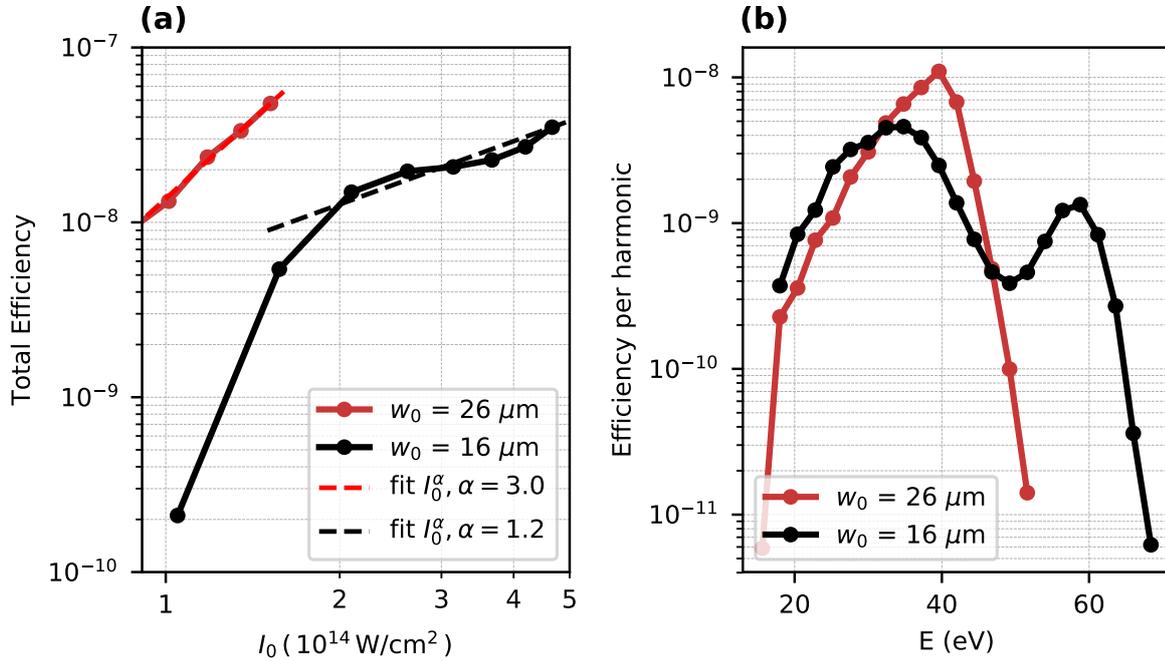


Figure 9.4 – (a) Dépendance de l'efficacité de HHG totale à 1030 nm avec l'intensité dans deux conditions de focalisation. L'intensité a été modifiée en changeant l'énergie du laser. (b) Efficacité par harmonique à la plus haute puissance dans les deux conditions de focalisation. La figure est extraite de [Comby 19].

Afin d'illustrer cette méthode, nous traçons dans la figure 9.4(a) le rendement total pour deux géométries de focalisation différentes à 1030 nm. Le rendement total est défini comme le rapport entre la puissance moyenne de l'ensemble des harmoniques allant de 15 eV à l'énergie de coupure sur la puissance moyenne du faisceau générateur. Dans la géométrie de focalisation la plus forte ($w_0 = 16 \mu\text{m}$), nous observons une saturation de l'efficacité de conversion à 2×10^{14} W.cm $^{-2}$ où l'efficacité varie ensuite presque linéairement avec l'intensité ($I^{1.2}$). C'est la signature d'une focalisation trop forte. Nous augmentons alors la taille du faisceau au foyer à $26 \mu\text{m}$, et observons une croissance continue de l'efficacité de l'HHG de I^3 jusqu'à $I = 1.5 \times 10^{14}$ W.cm $^{-2}$. Cette deuxième géométrie conduit à une efficacité de conversion plus élevée (4.8×10^{-8}). Les spectres optimisés d'harmoniques élevées obtenus dans les conditions de focalisation douce et forte sont illustrés à la Fig. 9.4(b). Travailler à une intensité plus faible conduit naturellement à une coupure plus basse, tandis que la focalisation forte nous permet d'étendre le spectre jusqu'à 60 eV et d'observer le minimum de Cooper à environ 50 eV. Puisque nous visons à optimiser l'HHG dans la gamme de basse énergie (15-50 eV), nous utilisons les conditions de faible focalisation, qui donne un meilleur rendement autour de 40 eV.

À $2\omega_L$, les meilleures conditions ont été obtenues avec un télescope de miroirs diélectriques de focale -100 mm/300 mm et une lentille de focale $f = 200$ mm, conduisant à une taille de faisceau au foyer $w_0 = 13 \mu\text{m}$. Le signal augmente avec l'intensité du laser et sature lorsque

I atteint environ $2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$. L'efficacité de conversion est de deux ordres de grandeur supérieure à celle obtenue avec des impulsions de 1030 nm (Fig. 9.5(a)).

À $3\omega_L$, nous avons utilisé un télescope en miroirs diélectriques -100 mm/500 mm suivi d'une lentille de focale $f = 300$ mm, conduisant à $w_0 = 8 \mu\text{m}$. L'efficacité atteint la gamme des 10^{-4} et sature autour de $I_L \sim 1 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ (figure 9.5(a)). L'intensité a été variée ici en utilisant des iris de différents diamètres, en raison des variations spatiales du faisceau avec la puissance moyenne comme nous l'avons vu précédemment. L'efficacité de conversion la plus élevée est obtenue avec un iris de 10 mm de diamètre, transmettant 7.3 W de $3\omega_L$ et résultant en une taille de faisceau au foyer de $12.8 \mu\text{m}$.

Enfin, à $4\omega_L$ nous avons utilisé un télescope de -100 mm/500 mm, augmentant le faisceau à une taille de $w_1 = 4$ mm, suivi par une lentille de focale $f = 200$ mm. En supposant que $LD = 1.4$ (comme $3\omega_L$), nous estimons la taille du point focal à $w_0 = 5.5\mu\text{m}$. L'efficacité de l'HHG est inférieure de plus de deux ordres de grandeur à celle obtenue à $3\omega_L$, et ne montre pratiquement aucune variation avec l'intensité du laser.

Discussion Afin d'interpréter les résultats expérimentaux, deux grandeurs pertinentes peuvent être dérivées pour caractériser l'efficacité du procédé HHG : la longueur d'absorption et la densité d'accord de phase.

La longueur d'absorption est déterminée par la section efficace d'absorption du gaz, et par la densité du jet de gaz que nous mesurons directement dans notre expérience [Comby 18a, Horke 17]. À ω_L , le processus HHG a été optimisé lorsque le jet de gaz a une longueur de $360 \mu\text{m}$ FWHM avec une densité maximale de 4.5×10^{18} atomes/cm³. Pour l'HHG résultante des impulsions à $2-4\omega_L$, le signal était optimal pour des densités de gaz plus faibles, environ 3.5×10^{18} atomes/cm³ avec la même longueur de jet. La longueur d'absorption à 27 eV dans l'argon est donc égale à $65 \mu\text{m}$ à 4.5×10^{18} atomes/cm³ et $85 \mu\text{m}$ à 3.5×10^{18} atomes/cm³. Avec une longueur de jet de $360 \mu\text{m}$ FWHM, nous nous assurons que la longueur moyenne est au moins trois fois plus grande que la longueur d'absorption, conformément à l'équation (6.59).

L'influence de l'accord de phase dans le processus harmonique mène à une densité optimale (voir équation (6.54)) :

$$d_{AP} = d_0 \frac{\lambda_L^2}{2\pi^2 w_0^2 \Delta\delta (1 - \eta/\eta_{crit})} \quad (9.3)$$

où $d_0 = 2.5 \times 10^{19}$ atomes/cm³ est la densité à une atmosphère, $\Delta\delta$ est la différence d'indice entre le fondamental et l'XUV, η la fraction d'ionisation et η_{crit} la fraction d'ionisation critique. Quand η est plus grand que η_{crit} , les conditions d'accord de phase ne peuvent être satisfaites. En cas d'absence d'ionisation ($\eta = 0$), à ω_L avec $w_0 = 26\mu\text{m}$, la densité d'accord de phase d_{AP}^0 est 4×10^{18} atomes/cm³ à 27 eV (où $\Delta\delta \sim 7.1 \times 10^{-4}$ [Henke 93]). À 2, 3 et $4\omega_L$, d_{AP}^0 est respectivement 2.8, 1.5 et 4.0×10^{18} atomes/cm³. Ces densités calculées sont proches de celles utilisées dans notre expérience.

Pour estimer plus précisément d_{AP} , nous avons calculé la fraction d'ionisation grâce une simulation basée sur le modèle de Yudin-Ivanov [Yudin 01]. À 1030 nm, au pic d'une impulsion laser de 135 fs d'intensité de $1 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, la fraction d'ionisation η atteint $\sim 2\%$ tandis que $\eta_{crit} \sim 4\%$ à 1030 nm et 25 eV dans l'argon. Cela nous mène à une densité d'accord de

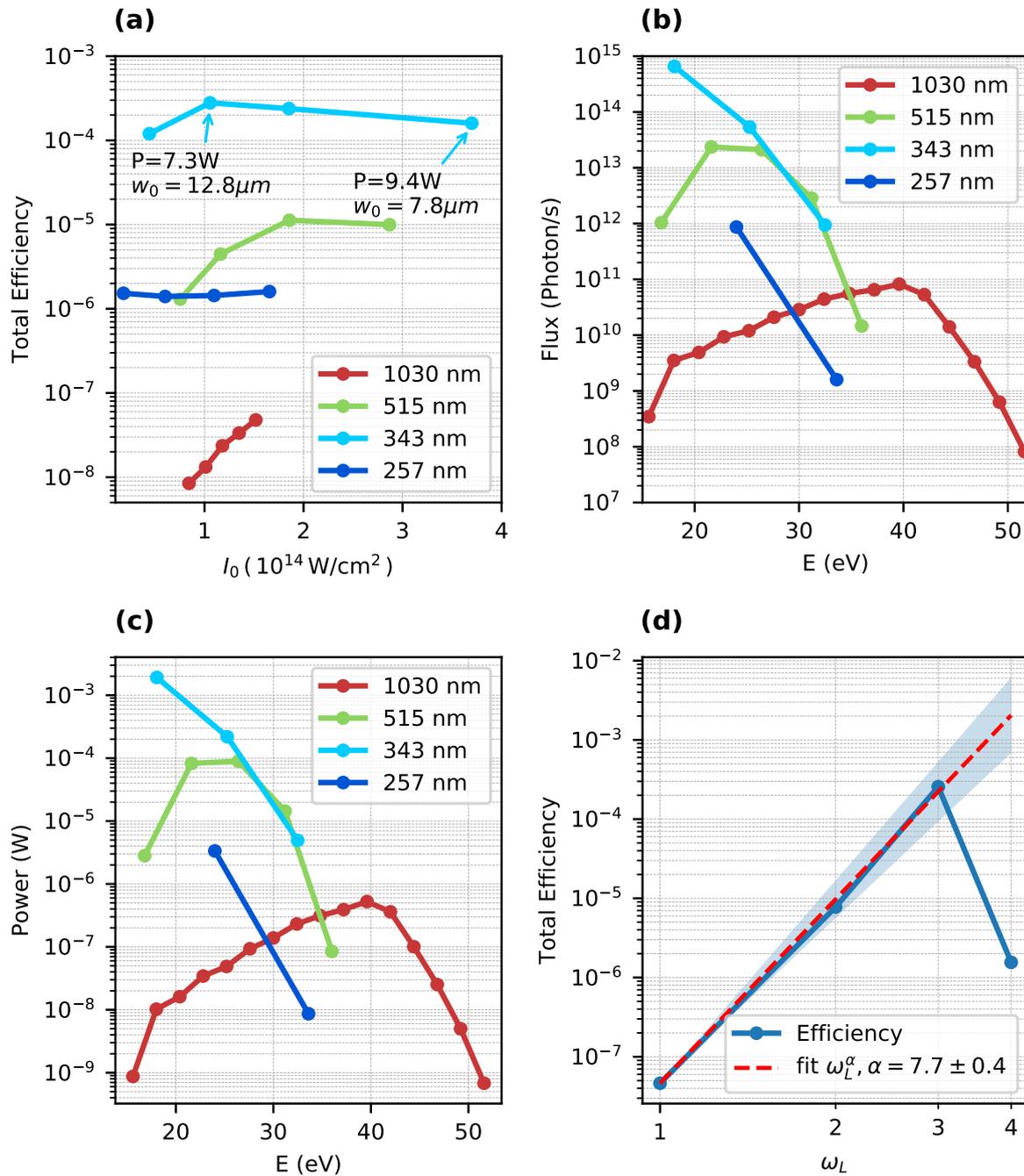


Figure 9.5 – (a) Dépendance en intensité de l'efficacité de l'HHG à 1, 2, 3 et 4 ω_L . L'intensité a été modifiée en changeant l'énergie du laser à 1 et $2\omega_L$ et a été modifiée en prenant différent diamètre d'iris à 3 et $4\omega_L$. (b) Flux maximal de chaque harmonique pour 1, 2, 3 et $4\omega_L$. (c) Puissance maximale de chaque harmonique pour 1, 2, 3 et $4\omega_L$. (d) Efficacité totale des harmoniques détectées en fonction de la pulsation de génération, interpolée à 1.5×10^{14} W/cm². La ligne en pointillé est une courbe de tendance en puissance. La figure est extraite de [Comby 19].

phase $d_{AP} \sim 8 \times 10^{18}$ atomes/cm³, ce qui est au dessus de la densité de notre jet de gaz (4.5×10^{18} atomes/cm³). Cela signifie que les conditions d'accord de phase ne sont pas parfaitement remplies dans l'ensemble du milieu et durant toute la durée de l'impulsion : nous avons un accord de phase transitoire. L'accord de phase transitoire permet une bonne construction cohérente de l'XUV sur le front montant de l'impulsion, lorsque l'ionisation est très faible et que la densité moyenne est optimale.

Lorsque l'intensité laser augmente à 1.5×10^{14} W.cm⁻², la fraction d'ionisation au pic de l'impulsion atteint $\eta \sim 20\%$, ce qui est bien au dessus de η_{crit} et signifie que nous n'avons pas d'accord de phase au pic de l'impulsion. Ceci réduit la durée sur laquelle le processus HHG est efficace. Cependant, les résultats expérimentaux montrent que le signal HHG produit à 1.5×10^{14} W.cm⁻² est plus important que celui à 1×10^{14} W.cm⁻². Nous en déduisons que l'augmentation de la réponse de l'atome unique avec l'intensité est plus importante que la dégradation des conditions d'accord de phase. Les simulations montrent que la fraction d'ionisation augmente avec la pulsation du laser : à 1×10^{14} W.cm⁻², $\eta = 10, 40$ et 80% à $2,3$ et $4 \omega_L$ respectivement. Ces hautes fractions d'ionisation sont heureusement moins problématiques pour l'accord de phase à courte longueur d'onde, car η_{crit} augmente avec la fréquence laser, de $15,35$ à 45% autour de 25 eV pour $2,3$ et $4\omega_L$ respectivement [Paul 06]. L'accord de phase transitoire est donc satisfait sur le front montant de l'impulsion, expliquant pourquoi l'émission XUV peut être optimisée dans des conditions de forte ionisation.

VI Flux et efficacité de conversion

Flux XUV Pour illustrer la polyvalence de notre source XUV, nous affichons le flux maximum (figure 9.5(b) et (c)) des harmoniques d'ordre élevé générées par les quatre longueurs d'onde. Le tableau 9.3 résume les principaux résultats de cette étude. À ω_L , le flux de photons XUV atteint presque les 10^{11} photons/s autour de 35-40 eV (500 nW) à partir de 45 W de puissance moyenne de ω_L . Le passage à $2\omega_L$ augmente le flux de deux ordres de grandeur, atteignant 2.1×10^{13} photons/s (90 μ W) à 26.4 eV à partir de 19 W de $2\omega_L$. Il est à noter que ces flux sont bien plus importants que ceux obtenus en figure 8.4 car dans ce chapitre, nous avons optimisé l'intensité et augmenté la puissance initiale du $2\omega_L$. Le processus HHG est encore plus efficace à $3\omega_L$ où nous produisons 6.6×10^{14} photons/s à 18 eV à partir de 7.3 W de $3\omega_L$. Ceci porte la source au niveau mW : 1.9 mW de puissance moyenne à 18 eV, à un taux de répétition de 166 kHz, établissant même un record à cette cadence et cette énergie de photon (voir figure 6.4).

À $4\omega_L$ le flux chute à 8×10^{11} photons/s (3.3 μ W) à partir de 2 W de $4\omega_L$ mais reste supérieur au flux à ω_L . Le faible rendement à 257 nm peut paraître surprenant à première vue. Cependant l'énergie pondéromotrice à cette longueur d'onde est très faible, de sorte que la fréquence de coupure attendue à 1.5×10^{14} W.cm⁻² est d'environ 17 eV. L'harmonique que nous observons à 24 eV est donc au-delà de la coupure. Pour atteindre une énergie de coupure de 24 eV, nous aurions besoin d'une intensité laser beaucoup plus élevée, environ 4.5×10^{14} W.cm⁻². À cette intensité, le milieu serait entièrement ionisé au début de l'impulsion, et nous serions encore en dessous du régime où l'XUV peut être efficacement produit à partir des ions (typiquement 5×10^{14} W.cm⁻² [Popmintchev 15]). La génération efficace d'harmoniques à partir des impulsions

ω_L 1030 nm 45 W	Énergie de photon (eV)	25.2	39.6	44.4
	Flux ($\times 10^{10}$ Photon/s)	1.2 ± 0.2	8.2 ± 1.5	1.4 ± 0.3
	Puissance (nW)	50 ± 10	520 ± 100	100 ± 20
$2\omega_L$ 515 nm 19 W	Énergie de photon (eV)	21.6	26.4	31.2
	Flux ($\times 10^{12}$ Photon/s)	23 ± 4	21 ± 4	3 ± 0.5
	Puissance (μ W)	80 ± 15	90 ± 20	15 ± 3
$3\omega_L$ 343 nm 7.3 W	Énergie de photon (eV)	18	25.2	-
	Flux ($\times 10^{14}$ Photon/s)	6.6 ± 1.3	0.5 ± 0.1	-
	Puissance (mW)	1.9 ± 0.4	0.20 ± 0.04	-
$4\omega_L$ 257 nm 2 W	Énergie de photon (eV)	24	-	-
	Flux ($\times 10^{10}$ Photon/s)	80 ± 20	-	-
	Puissance (μ W)	3 ± 1	-	-

Table 9.3 – Mesure du flux de photons XUV dans des conditions optimisées pour 1,2,3 et 4 ω_L . Nous présentons les énergies de photons les plus pertinentes.

de 257 nm nécessiterait donc une focalisation beaucoup plus forte. Le flux de 8×10^{11} photons/s est encore assez élevé pour de nombreuses applications. Finalement un avantage important de l’HHG à $4\omega_L$ est le grand espacement entre harmoniques consécutives (9.6 eV), qui facilite leur sélection spectrale pour les applications.

Efficacité de conversion XUV Une caractéristique importante des sources XUV secondaires est leur efficacité de conversion, définie comme la fraction de la puissance laser convertie dans la gamme XUV. L’efficacité de conversion HHG à ω_L est d’environ 1×10^{-8} (500 nW à partir de 45 W de ω) dans la gamme spectrale 30-40 eV. L’efficacité gagne deux ordres de grandeur à $2\omega_L$, atteignant 5×10^{-6} (90 μ W à partir de 19 W de 2ω) à 26.4 eV dans l’argon. L’efficacité de conversion la plus élevée est obtenue à partir du faisceau à $3\omega_L$ (343 nm) et atteint environ 2.6×10^{-4} à 18 eV (1.9 mW à partir de 7.3 W de 3ω). Cette valeur est supérieure à la valeur rapportée en utilisant des impulsions de 400 nm d’une durée de $\sim 50 - 75$ fs dans le krypton (5×10^{-5}) [Wang 15], et légèrement inférieure à celle mesurée dans l’argon (5×10^{-4} à 22 eV) [Popmintchev 15] où des impulsions bien plus courtes (25 fs) étaient utilisées. Notre efficacité pourrait être encore améliorée en évitant la réabsorption des gaz résiduels avec une meilleure conception du jet de gaz [Harth 17].

Afin d’étudier la loi d’échelle de l’efficacité HHG en fonction de la pulsation de génération, nous intégrons l’efficacité de conversion sur toutes les harmoniques détectées pour chaque longueur d’onde génératrice, et l’interpolons à une intensité commune de 1.5×10^{14} W.cm $^{-2}$ (figure 9.5(d)). L’évolution de l’efficacité en l’échelle log-log est linéaire lorsque la fréquence de génération passe de ω_L à $3\omega_L$, et peut être ajustée sur cette gamme par une loi en ω_L^α avec $\alpha = 7.7 \pm 0.4$ dans un intervalle d’erreur de 2σ . Cette valeur semble un peu loin de la loi en $\lambda^{-5.5} \equiv \omega_L^{5.5}$ attendue par le calcul TDSE [Colosimo 08]. Cependant, nous devons également tenir compte des effets de propagation dans le milieu hautement ionisé où les courtes longueurs d’onde génératrices sont moins perturbées que les longues. Ceci augmente la dépendance ω_L , comme déjà observé par Popmintchev *et al.* [Popmintchev 15] qui a trouvé une loi d’échelle ω_L^8 dans un milieu hautement ionisé. Cette forte dépendance souligne l’avantage de générer du VUV avec

des longueurs d’onde courtes.

Il est enfin intéressant de comparer nos résultats aux travaux récents sur l’optimisation de l’HHG à partir de sources à taux de répétition élevé. Klas *et al.* [Klas 16] ont rapporté une efficacité de conversion de 7×10^{-6} à partir de 120 W - 300 fs YDFA, et produit 0.83 mW de rayonnement à 21.3 eV dans le krypton après post-compression. Porat *et al.* [Porat 18] a obtenu une efficacité de conversion de 2.5×10^{-5} de 80 W - 120 fs YDFA, dans une configuration de cavité régénérative, atteignant une puissance moyenne d’XUV de 2 mW à 12.7 eV et 0.9 mW à 19.7 eV dans le xenon. Les deux approches exigent un haut niveau d’expertise en optique et utilisent des gaz coûteux. L’efficacité globale de notre génération XUV en cascade, calculée en divisant la puissance XUV mesurée de 1.9 mW à 18 eV par la puissance 50 W de 1030 nm, est de $(3.8 \pm 0.8) \times 10^{-5}$. Cette génération en cascade, où nous générons d’abord de l’UV dans des cristaux avant d’aller dans l’XUV, permet ainsi de gagner une grande efficacité globale en effectuant la conversion en deux étapes. De plus, le montage est bien plus facile à réaliser, et il est à noter que ces flux sont obtenus dans l’argon, qui est généralement considéré comme moins efficace dans cette gamme spectrale. Nos résultats démontrent donc qu’une installation simple, basée sur un laser “clé en main”, des cristaux non-linéaires standards et un gaz générateur abordable, peut être utilisée pour produire un flux XUV record. Ceci devrait assurer une large diffusion de la technique pour de nombreuses applications.

VII Conclusion

L’HHG en cascade à partir des quatre premières harmoniques du laser Yb constitue une source idéale pour les applications dans la gamme 15-30 eV. La simplicité du montage et l’efficacité de conversion très élevée offrent des perspectives pour un large éventail d’expériences de photoionisation, de photoémission ou de spectroscopie d’absorption transitoire.

Cette conclusion n’est cependant plus valide à une énergie de photon plus élevée, puisque la fréquence de coupure de l’HHG à $n\omega_L$ diminue avec n . Un des facteurs limitant pour étendre la fréquence de coupure est la durée de l’impulsion laser. Dans nos conditions, les calculs de la fraction d’ionisation utilisant le modèle Yudin-Ivanov [Yudin 01] montrent que le milieu est complètement ionisé avant que l’intensité laser soit maximale. Cela signifie que les harmoniques sont produites pendant le front montant de l’impulsion. Réduire la durée d’impulsion de 130 fs à 15 fs [Lavenu 17] permettrait de générer efficacement des harmoniques d’ordre élevé avec des intensités laser encore plus hautes donnant de meilleures efficacités de conversion. De plus, ces impulsions plus courtes permettraient d’atteindre des énergies de coupures plus élevées, typiquement dans la gamme 60-120 eV qui permettraient d’atteindre des seuils d’absorption importants. Par exemple, l’état 3d du brome est autour de 68 eV au dessus du niveau fondamental. En substituant un élément d’une molécule par un brome, nous pourrions avoir une sonde locale d’une dynamique molécule complexe, telle que la propagation d’un paquet d’onde électronique dans une molécule [Calegari 14].

Chapitre 10

Réduction de la durée d'impulsion à 515 nm

En conclusion de la partie précédente, nous avons mis en avant que raccourcir la durée d'impulsion τ peut être un très bon moyen pour améliorer encore le flux harmonique. Nous pourrions aussi atteindre des fréquences de coupure bien plus élevées, et donc améliorer encore la versatilité de notre source. De plus, nos durées de l'ordre de 130 fs sont parfois un peu longues pour résoudre des dynamiques moléculaires. Raccourcir la durée des impulsions permettraient donc de gagner sur deux points : améliorer l'efficacité de la source XUV et augmenter la résolution temporelle.

Il est possible de réduire la durée d'impulsion par un système de post-compression dans une fibre creuse, comme l'ont montré pour la première fois Nisoli *et al.* [Nisoli 96]. Il est ainsi faisable de passer à des durées sub-30 fs [Hädrich 13] à partir d'une source YDFA de 340 fs à 250 kHz. Hädrich *et al.* ont même mis en série deux systèmes de post-compression pour atteindre des impulsions encore plus brèves, sub-6 fs [Hädrich 16]. Partant de notre source laser YDFA déjà raccourci à 130 fs, il est possible de générer des impulsions de 14 fs [Lavenu 17] et d'atteindre des flux significatifs à des énergies au-delà de 100 eV [Gonzalez 18]. Il existe aussi des configurations de cellule multipassages (voir *e.g.* [Lavenu 18]) qui peuvent atteindre des durées d'impulsions de 30 fs à partir de 300 fs avec une excellente transmission.

Nous avons fait le choix de réduire la durée d'impulsion du 515 nm et non celle du 1030 nm pour plusieurs raisons. Le 515 nm est en soit plus intéressant pour nos expériences que le faisceau à 1030 nm car il a une efficacité HHG bien plus grande (2 ordres de grandeur supérieure). Il permet aussi notamment de photoioniser des molécules chirales par absorption de quelques photons (typiquement 4), et il est donc bien adapté à des études de type pompe-sonde n'impliquant qu'un nombre réduit de résonances. Le 1030 nm est plus adapté aux expériences en régime de champ fort.

Nous pouvons naïvement penser qu'il est possible de générer une impulsion 515 nm de faible durée d'impulsion à partir d'une impulsion brève de 1030 nm, en doublant cette dernière dans un cristal de BBO. Cependant, ce procédé n'est pas efficace. Si nous souhaitons doubler toute la bande spectrale du 1030 nm, le cristal de BBO doit être de très faible longueur et le doublage de fréquence serait alors très peu efficace. Pour illustrer ce problème, Klas *et al.* [Klas 16] sont

partis d'une impulsion de 1 mJ d'énergie, de durée 300 fs qu'ils post-compriment pour obtenir une durée de 45 fs avec une énergie de 550 μJ . Ils doublent alors la fréquence fondamentale dans cristal de BBO et aboutissent à une durée d'impulsion plus longue que l'originale (80 fs) avec une grande perte d'énergie : ils n'obtiennent à la fin que 90 μJ , soit 9% de transmission à partir de 1 mJ, avec un facteur de compression de seulement 3.75.

Le schéma alternatif que nous proposons est de générer le maximum de 515 nm à grande durée d'impulsion où nous avons de grandes efficacités de conversion ($\sim 40\%$), puis d'utiliser un système de post-compression pour raccourcir directement la durée d'impulsion du 515 nm. Nous aurions pu aussi essayer de raccourcir le 343 nm, mais il est généralement difficile de raccourcir les impulsions dans l'UV car les faisceaux se dégradent rapidement lors de leur propagation dans des milieux gazeux ou solides (du fait d'une grande absorption, d'une forte ionisation, d'une grande dispersion, etc...). Après l'élargissement spectral, il est en plus difficile de compenser la phase spectrale où des termes d'ordres supérieurs apparaissent [Rivera 10].

I Principes de réduction de durée d'impulsion

I. 1 Principes fondamentaux

La durée minimale d'une impulsion gaussienne est limitée par sa largeur spectrale ; c'est la limite de Fourier :

$$\Delta\nu \times \tau = 0.44 \quad (10.1)$$

où $\Delta\nu$ est la largeur spectrale (FWHM) de l'impulsion et τ est sa durée (FWHM). L'équation (10.1) est valable si toutes les fréquences dans le spectre sont en phase. Ainsi, une impulsion brève aura nécessairement un spectre large et en phase. Inversement, un spectre large dont les fréquences sont en phase aura une durée d'impulsion courte. Notre but sera donc d'élargir le spectre initial de notre impulsion et d'avoir toutes les longueurs d'onde du spectre en phase.

Ce processus s'effectue généralement en deux étapes. Une première étape d'automodulation de phase crée de nouvelles fréquences, mais sont déphasées. Heureusement la dérive de fréquence varie linéairement avec la fréquence. Nous rattrapons alors dans une seconde étape cette dérive linéaire de fréquence. Nous obtenons ainsi finalement une impulsion ayant un spectre plus large et en phase. Selon l'équation (10.1), nous avons par là-même créé une impulsion plus brève.

I. 2 Élargissement spectral par automodulation de phase

L'automodulation de phase est un effet non-linéaire d'ordre 3, dans lequel l'indice optique d'un matériau change avec l'intensité instantanée $I(t)$. L'indice instantané $n(t)$ s'écrit :

$$n(t) = n_0 + n_2 I(t) \quad (10.2)$$

où n_0 et n_2 sont respectivement l'indice linéaire et l'indice non-linéaire d'ordre 2. Dans l'argon à 515 nm et 1 bar, $n_0 - 1 = 2.8 \times 10^{-4}$ et $n_2 = 1.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{W}$, et pour $I(t) = 1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $n(t) - 1$ varie donc de 0.4%. En traversant un milieu de longueur L , la

variation d'indice s'accompagne d'un changement de la phase instantanée $\phi(t)$ de l'impulsion :

$$\phi(t) = 2\pi\nu_0 t - \frac{2\pi}{\lambda_0} n(t)L \quad (10.3)$$

où ν_0 est la fréquence centrale du laser et λ_0 la longueur d'onde correspondante. La fréquence instantanée étant définie comme la dérivée de la phase par rapport au temps, on a :

$$\nu(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} = \nu_0 - \frac{1}{\lambda_0} n_2 \frac{dI(t)}{dt} L \quad (10.4)$$

Pour une impulsion de 100 fs avec $\lambda_0 = 515$ nm ($\nu_0 = 582$ THz), la largeur de bande $\Delta\lambda$ limité par transformée de Fourier est de 3.9 nm ($\Delta\nu = 4.4$ THz). Pour une intensité maximale I_0 de 1×10^{13} W/cm² et une durée d'impulsion de 100 fs, la variation maximale de l'intensité vaut environ $1.4 \times I_0/\tau = 1.4 \times 10^{26}$ W/cm²/s. Ainsi sur une longueur L de 1 m, $\nu(t) - \nu_0$ vaut au minimum -32 THz sur le front montant et $+32$ THz sur le front descendant. La largeur de bande passe alors de 4.4 THz à 64 THz, ce qui correspond à une augmentation d'un facteur 14. Par l'équation 10.1, nous pouvons alors espérer une réduction de la durée d'impulsion d'un facteur 14! Ce facteur 14 représente cependant un cas idéal où la phase sur toute la largeur spectrale a pu être compensée. Il faut aussi idéalement faire une simulation précise de la propagation du faisceau pour estimer le véritable spectre que nous pouvons obtenir. Il faut noter, que si $n(t) - 1$ ne varie que de 0.4 % à $I_0 = 1 \times 10^{13}$ W/cm², c'est la variation rapide de cette indice sur une centaine de fs qui fait apparaître les nouvelles fréquences.

Comme la fréquence générée dépend de la valeur instantanée de la dérivée de l'intensité par rapport au temps, les nouvelles fréquences sont créées à des moments différents lors de l'impulsion. Les basses fréquences sont créées sur le front montant tandis que les hautes fréquences sont créées sur le front descendant.

Par un développement limité au premier ordre, la fréquence instantanée autour de l'intensité pic à $t=0$ est :

$$\nu(t) \simeq \nu_0 + \left. \frac{d\nu}{dt} \right|_{t=0} \times t \quad (10.5)$$

$$\simeq \nu_0 + \frac{8 \ln(2) n_2 L I_0}{\lambda_0 \tau^2} \times t \text{ pour une impulsion gaussienne.} \quad (10.6)$$

La dérive de fréquence est strictement positive ($\left. \frac{d\nu}{dt} \right|_{t=0} > 0$) donc les basses fréquences sont générées avant les hautes. Pour obtenir une impulsion brève à partir du spectre large généré par automodulation de phase, il est alors nécessaire de compenser cette dérive de fréquence positive. Malheureusement, dans les matériaux standards et dans le domaine de longueur d'onde du visible, la dérive de fréquence reste toujours positive. Nous ne faisons donc qu'accentuer cette dérive de fréquence lorsque notre impulsion traverse des matériaux optiques.

Un des moyens les plus efficaces pour rattraper cette dérive de fréquence est d'utiliser des miroirs à dispersion négative. Ces miroirs, difficiles à fabriquer, sont des multicouches où les longueurs d'onde sont réfléchies à différentes profondeurs dans le miroir. Les fréquences les plus élevées sont réfléchies avant les basses fréquences, ce qui crée une dérive de fréquence négative.

Avec suffisamment de réflexions sur ces miroirs nous pouvons alors compenser la dérive de fréquence et recomprimer l'impulsion.

I. 3 Intérêt des capillaires pour l'automodulation de phase

L'automodulation de phase dépend fortement de l'intensité locale $I(x, y)$ de l'impulsion laser. Ainsi, un faisceau laser gaussien subit différentes modulations en différents points du faisceau, ce qui entraîne l'apparition d'un fort couplage spatio-temporel.

Si nous focalisons le faisceau directement dans l'air, l'élargissement spectral serait différent au centre ou au bord du faisceau. De plus, la longueur effective pour effectuer l'automodulation de phase serait alors très courte. En focalisant le faisceau dans une fibre, nous pouvons guider l'impulsion sur une longue distance et obtenir une très bonne homogénéité spatiale de l'élargissement spectral. La fibre est alors devenue un élément incontournable de nombreux montages de post-compression. Pour maximiser le mode de propagation dans la fibre, il faut que le diamètre du faisceau au foyer soit égal à 0.64 fois la taille du cœur de la fibre [Marcatili 64].

II Montage expérimental

La post-compression a été effectuée en collaboration avec Amplitude Laser Group qui a conçu le module. Le schéma du montage expérimental est présenté en figure 10.1. Nous doublons la fréquence dans un cristal de BBO derrière un ajusteur de puissance constitué d'une lame demi-onde suivie d'un polariseur. À 166 KHz, nous pouvons générer jusqu'à 19 W de 515 nm (115 μ J). Le mode fondamental du faisceau est $w_1 = 1.2$ mm (rayon en I_{max}/e^2). En focalisant par un miroir de focale 400 mm situé dans le module, nous obtenons une tâche de diamètre 150 μ m correspondant à une intensité d'environ 9×10^{12} W/cm². La fibre est longue de 1.1 m et a un rayon de cœur de 250 μ m. Avec cette taille au foyer et ce diamètre de fibre, nous respectons quasiment parfaitement la condition pour maximiser la transmission de la fibre qui atteint alors environ 70%.

Derrière la fibre, nous laissons propager le faisceau et nous le collimatons avec un miroir large bande de focale 1500 mm. Nous utilisons comme gaz le Kr car il possède un indice non-linéaire n_2 de 2.8×10^{-19} cm²/W, relativement plus grand que celui de l'Ar.

La compensation de la dérive de fréquence est un point crucial en post-compression. Ici nous nous attendions à devoir compenser environ 1200 fs². Nous avons eu certaines difficultés à trouver un fournisseur pour nous fabriquer des miroirs chirpés autour de 515 nm. Layertech nous a proposé des miroirs à -50 fs² par réflexion, dont les caractéristiques sont présentées en fonction de la longueur d'onde dans la figure 10.2. Les impulsions sont ensuite caractérisées par un spectromètre et un SHG-FROG pour obtenir leur spectre et leur durée d'impulsion exacte.

III Recherche de l'optimum

L'extension de la largeur spectrale dépend linéairement de plusieurs paramètres :

- de l'intensité, donc de la taille au foyer et de l'énergie de l'impulsion,

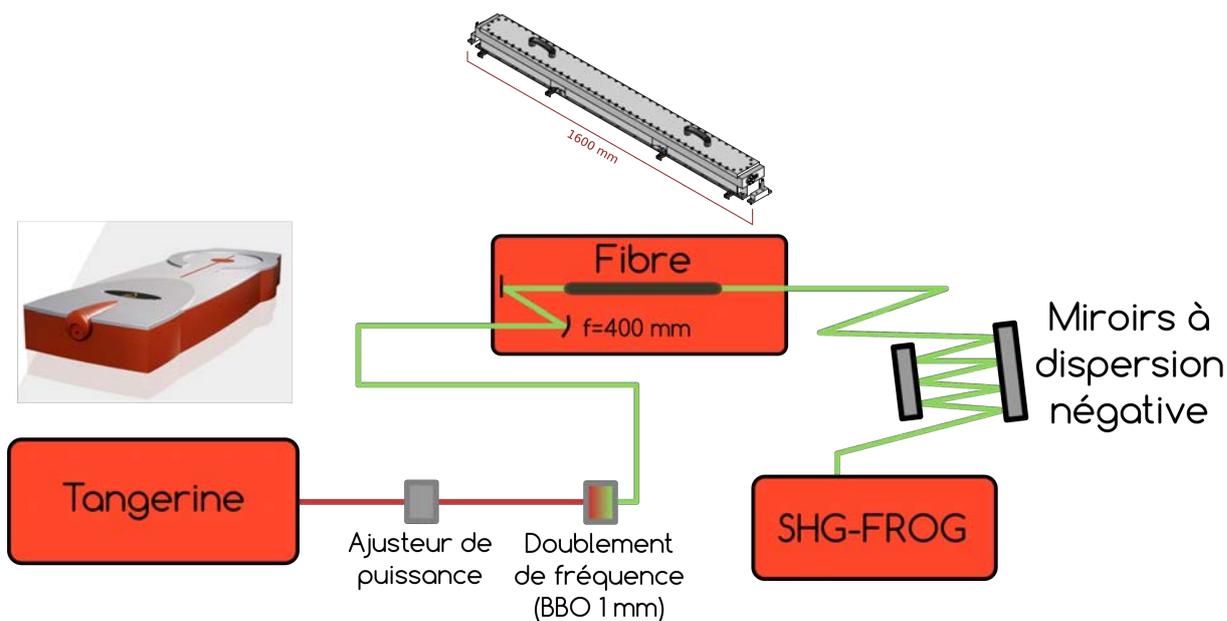


Figure 10.1 – Schéma du montage de la fibre et de la caractérisation de l'impulsion post-comprimée.

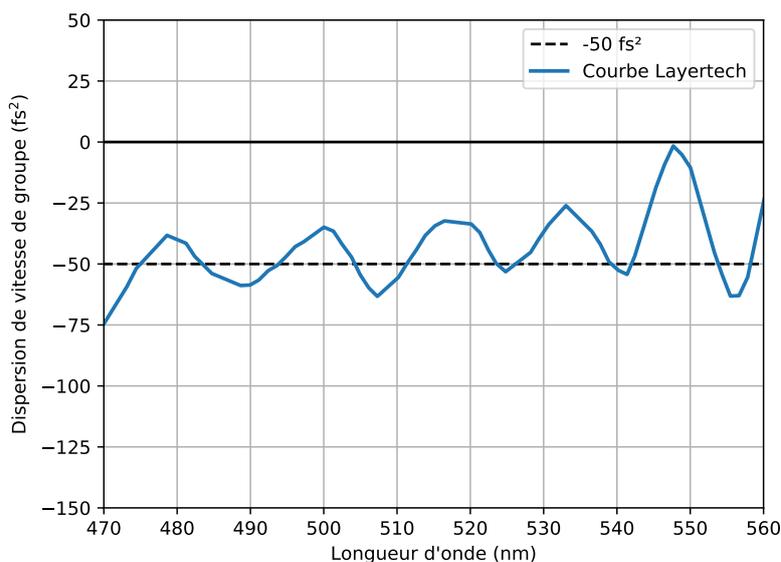


Figure 10.2 – Dérive de fréquence en fonction de la longueur d'onde pour une moyenne de deux miroirs Layertech fonctionnant par paire de -50 fs^2 par réflexion. On observe une oscillation typique de ce type de miroirs.

— de n_2 qui dépend linéairement de la pression dans la fibre.

En amont des expériences, nous effectuons des simulations sur le programme Fiberdesk qui nous permettent de définir les paramètres de fibre quasi-optimaux. Ceci nous permet de commander une fibre de longueur et de taille de cœur a priori idéales pour notre système laser.

Cependant une fois la fibre livrée des ajustements par rapport au maximum théorique doit être fait, mais la longueur et la taille de cœur sont désormais fixées. Le diamètre de la fibre défini

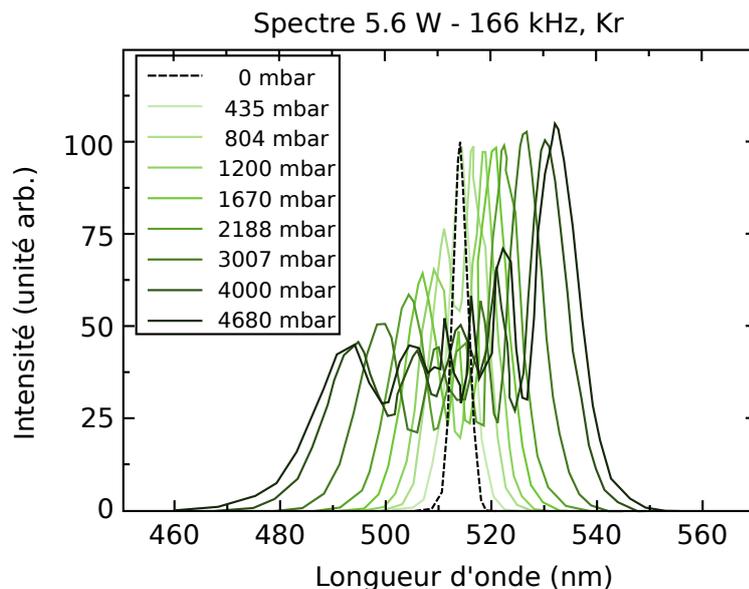


Figure 10.3 – Élargissement spectral en fonction de la pression dans le Kr à faible puissance.

aussi la taille du foyer pour maximiser la transmission. Ainsi, lors de notre recherche d'optimum expérimental, nous jouons sur le couple (énergie de l'impulsion - pression dans la fibre) pour optimiser l'élargissement spectral.

Chaque paramètre du couple augmente linéairement l'extension spectrale. Nous avons donc le même élargissement effectif avec une énergie deux fois plus faible ou une pression deux fois plus importante. Ceci peut ainsi permettre de travailler d'abord à des énergies faibles pour s'assurer de ne rien endommager, ou de travailler à plus haute cadence.

Les résultats des premières mesures que nous avons effectuées avec la fibre à basse énergie sont montrées en figure 10.3. Nous étions au départ limités en énergie car un miroir dans le module de post-compression ne supportait pas de hautes fluences. Le spectre initial ne fait que 10 nm de large pied à pied, est au fur et à mesure que nous augmentons la pression, le spectre s'élargit pour faire 60 nm pied à pied avec une quasi-saturation autour de 4000 mbar.

L'effet de saturation est lié à l'augmentation de la densité électronique. Comme nous l'avons vu dans le cas de la génération d'harmoniques, l'intensité de 1×10^{13} W/cm² crée des électrons libres avec une densité $d \cdot \eta$, où d est la densité des atomes neutres et η est la fraction d'ionisation. À intensité donnée, η est fixe, mais en augmentant d , la densité électronique augmente naturellement. Cette densité électronique vient alors perturber la propagation du laser et modifier son front d'onde. Le faisceau est alors moins bien guidé dans la fibre et l'intensité locale diminue, entraînant une saturation de l'élargissement.

La figure 10.3, relative à une puissance de 5.6 W montre que l'optimum d'élargissement se situe autour de 4000 mbar. Sachant que nous sommes capables de générer jusqu'à 20 W de puissance moyenne, nous nous attendons alors à avoir un élargissement similaire à 20 W avec une pression plus faible, d'environ 1000 mbar.

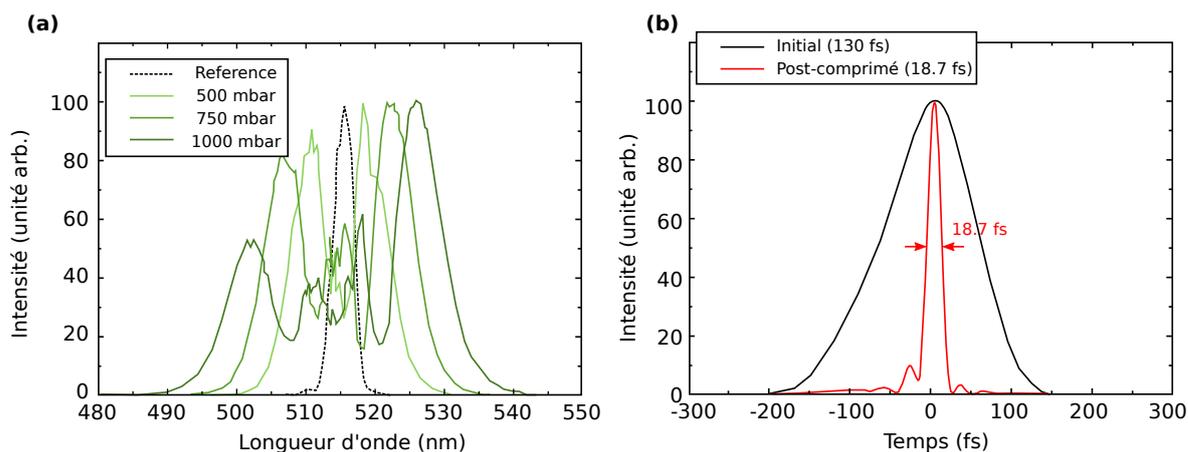


Figure 10.4 – (a) Élargissement spectral en fonction de la pression de Kr à 18.2 W (b) Trace temporelle de l'impulsion de référence et de celle optimisée à 18.7 fs

IV Spectres à pleine puissance

En utilisant la pleine puissance du laser, ici de 18.2 W à 515 nm, nous arrivons à avoir une extension spectrale de 50 nm pied à pied en utilisant 1000 mbar de pression dans la fibre (figure 10.4 (a)).

Nous avons une transmission d'environ 67 % dans la fibre, et nous obtenons 12.3 W en sortie de fibre correspondant à une énergie de 74 μJ à 166 kHz. Le faisceau est ensuite comprimé par les miroirs à dispersion négative. La dispersion due à l'automodulation de phase dans notre géométrie est d'environ $+700 \text{ fs}^2$. De plus, nous devons précompenser environ 6 mm de SiO_2 ($+68 \text{ fs}^2/\text{mm}$ à 515 nm), dues aux optiques aux transmission nécessaires pour l'utilisation du faisceau pour une expérience. Au minimum, nous avons 2 mm de SiO_2 à compenser correspondant aux hublot de sortie de la fibre et d'entrée d'une chambre expérimentale (VMI ou HHG). La dispersion totale à compenser est alors de $+1200 \text{ fs}^2$. Nous effectuons alors 24 réflexions sur les miroirs à dispersion négative de -50 fs^2 par rebond. Ces miroirs possèdent peu d'ordres supérieurs de compression, et nous arrivons à compresser l'impulsion jusqu'à une durée de 18.7 fs (FWHM) comme illustré dans la figure 10.4 (b). Cette durée est extrêmement proche de la durée limitée par transformée de Fourier de 17.4 fs.

V HHG avec des impulsions post-comprimées

Nous allons maintenant utiliser les impulsions post-comprimées pour de l'HHG. En sortie de fibre, nous avons environ 12.3 W mais, malheureusement, nous avons une perte d'énergie plus importante que prévue causée par les miroirs chirpés, si bien que nous disposons en entrée de chambre harmonique que de 7.8 W (47 μJ). Nous avons fait des mesures de profils spatiaux au foyer, et nous avons mesuré une taille au foyer w_0 (rayon en I_{max}/e^2) de 22 μm avec une lentille de focale 300 mm. Nous nous attendons alors à une intensité maximale de l'ordre de $3 \times 10^{14} \text{ W}/\text{cm}^2$ avec cette focale.

V. 1 Mesure dans l'argon - mesures en épaisseur de SiO_2 traversé

Nous focalisons notre impulsion de $47 \mu\text{J}$ post-comprimée dans la chambre de HHG dans un jet de gaz d'Ar. Nous cherchons d'abord à déterminer la quantité exacte de SiO_2 à introduire pour compenser la dispersion. Nous avons vu précédemment qu'en nous avons précompenser environ 6 mm de SiO_2 . Or nous avons un hublot de sortie de fibre de 1 mm d'épaisseur, une lentille de focale 200 mm, d'épaisseur 2.9 mm et un hublot d'entrée de chambre harmonique de 1 mm d'épaisseur ce qui nous fait un total de 5 mm.

Ainsi nous effectuons des mesures pour différentes quantités de SiO_2 traversé. Les spectres issus de l'HHG en fonction de l'épaisseur de SiO_2 sont montrés en figure 10.5 (a). Nous obtenons bien un maximum d'efficacité entre 2 et 3 mm de SiO_2 inséré, qui chute à 60 % se son maximum à 1 mm ou 4 mm. Partant de 18.7 fs, s'écarter de 1 mm de SiO_2 (+ 66 fs²) du zéro de dispersion revient à allonger l'impulsion à 21.1 fs. Ainsi la variation de durée d'impulsion est faible et donc celle de l'intensité aussi. Cette effet peut cependant se faire grandement ressentir dans la loi d'efficacité d'harmonique qui est en I^4 . Ainsi, une variation de 18.7 fs. à 21.1 fs. fait diminuer l'efficacité de $(18.7/21)^4 = 63\%$, qui est d'ailleurs la perte que nous mesurons expérimentalement.

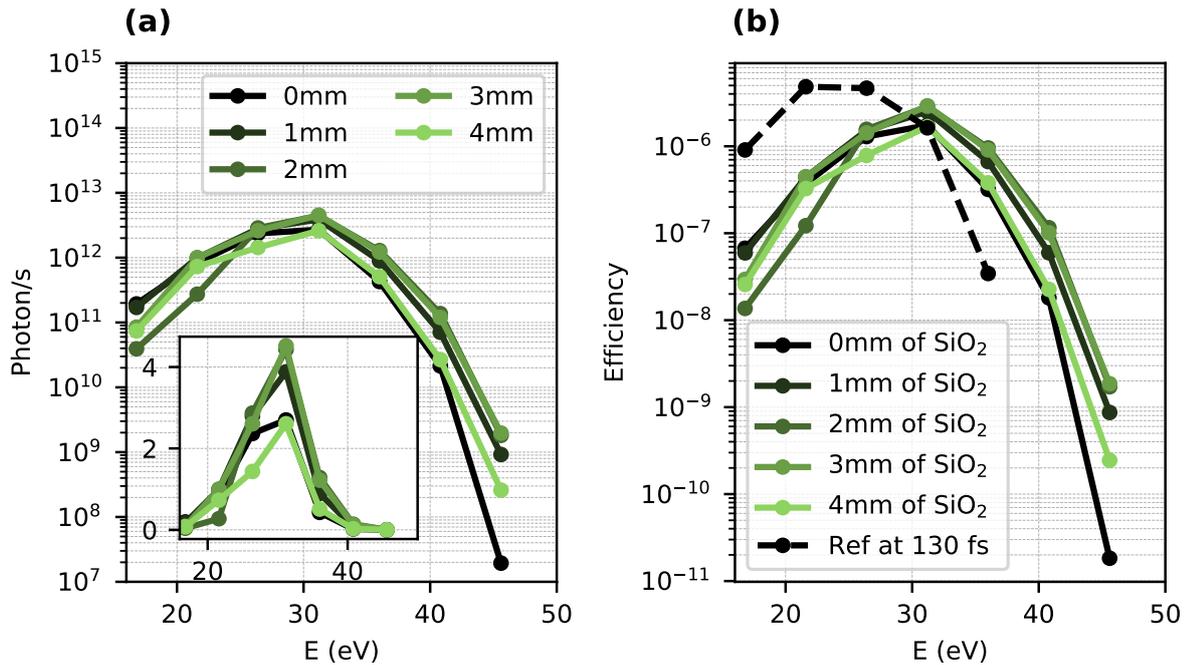


Figure 10.5 – (a) Flux de photon de chaque harmonique en fonction de différentes épaisseurs de SiO_2 introduites (échelle linéaire en insert) (b) Efficacité de chaque harmonique en fonction de différentes épaisseurs de SiO_2 introduites. Le spectre optimisé à 130 fs est montré en pointillé.

En figure 10.5 (b), nous représentons l'efficacité de conversion vers l'XUV. Nous atteignons au mieux 3×10^{-6} à 31.2 eV. Par rapport au spectre de référence obtenu à 130 fs représenté en pointillé, l'efficacité est un peu moins bonne ($\sim 5 \times 10^{-6}$ à 21.6 et 26.4 eV) ce qui est a priori très paradoxal.

Ceci s'explique en partie par le fait que nous travaillons avec des intensités plus élevées

avec des impulsions courtes. La coupure HHG s'étend plus loin, et le paquet d'onde électronique se propage plus loin du coeur ionique si bien que la probabilité de recombinaison est moins bonne. Nous avons aussi moins de cycles présent par impulsion, ce qui minimise la répétition du processus HHG se produisant tous les demi-cycles optiques et peut aussi expliquer la légère perte d'efficacité.

V. 2 Mesure dans le néon - extension de la coupure

Comme nous avons vu que nous avons une extension de la coupure avec les impulsions courtes, nous nous sommes intéressés à la génération d'harmoniques dans le néon qui possède un potentiel d'ionisation plus élevé (21.56 eV pour le Ne, 15.76 eV pour l'Ar). Il est capable alors de supporter des intensités plus élevées et donc de générer des photons plus énergétiques selon l'énergie de coupure 6.2 qui dépend directement de l'énergie pondéromotrice du laser. Cependant le néon génère des harmoniques avec des efficacités bien plus faibles, typiquement deux ordres de grandeurs en dessous de celles de l'argon, à cause de son potentiel d'ionisation plus élevé qui minimise inévitablement la probabilité d'ionisation primaire. Nous avons vu précédemment que nous étions déjà capable de générer des harmoniques dans l'argon avec une coupure élevée avec le 1030 nm. Nous allons donc essayer de comparer ces deux sources (néon avec post-compression à 515 nm, argon à 1030 nm) pour voir leurs intérêts respectifs.

Nous présentons en figure 10.6 (a) les flux obtenus dans le néon à deux focales différentes pour le néon menant à deux intensités différentes (3 et 7×10^{14} W/cm²) pour 7.8 W de puissance moyenne et des impulsions brèves de 515 nm. Les spectres obtenus sont proches de ceux obtenus dans l'Ar avec le 1030 nm, mais leurs flux totaux sont cependant moins élevées. Lorsque nous comparons les efficacités en figure 10.6 (b), l'efficacité avec l'impulsion post-comprimée est meilleure et dépasse 10^{-8} .

La coupure s'étend lorsque que nous diminuons la focale, mais pas autant que prévu à courte focale. En effet, à l'intensité crête de 7×10^{14} W/cm², nous nous attendons à avoir une coupure à environ 75 eV alors que nous mesurons ici une coupure autour de 50 eV. Nous n'arrivons pas à atteindre la coupure espérée sans encore comprendre la véritable raison. Cet effet a déjà été observé dans le néon dans les papiers pionniers sur l'extension de la coupure [L'Huillier 93], et avait été attribué à un désaccord de phase. Dans notre cas, le milieu est certes trop ionisé ($\eta = 40\%$ à l'intensité pic de l'impulsion), amenant donc un accord de phase transitoire où l'XUV est généré avec une plus faible intensité. Mais cet écart de 25 eV nous semble trop important pour n'être expliqué que par l'accord de phase transitoire.

Les configurations à 1030 nm dans l'argon et 515 nm dans le néon semblent finalement similaires. L'intérêt d'avoir cette autre source possible pour avoir des harmoniques autour de 50 eV est de pouvoir cibler d'autres longueurs d'ondes spécifiques, et d'avoir aussi un espace spectral plus important à 515 nm permettant de filtrer des harmoniques spécifiques plus facilement.

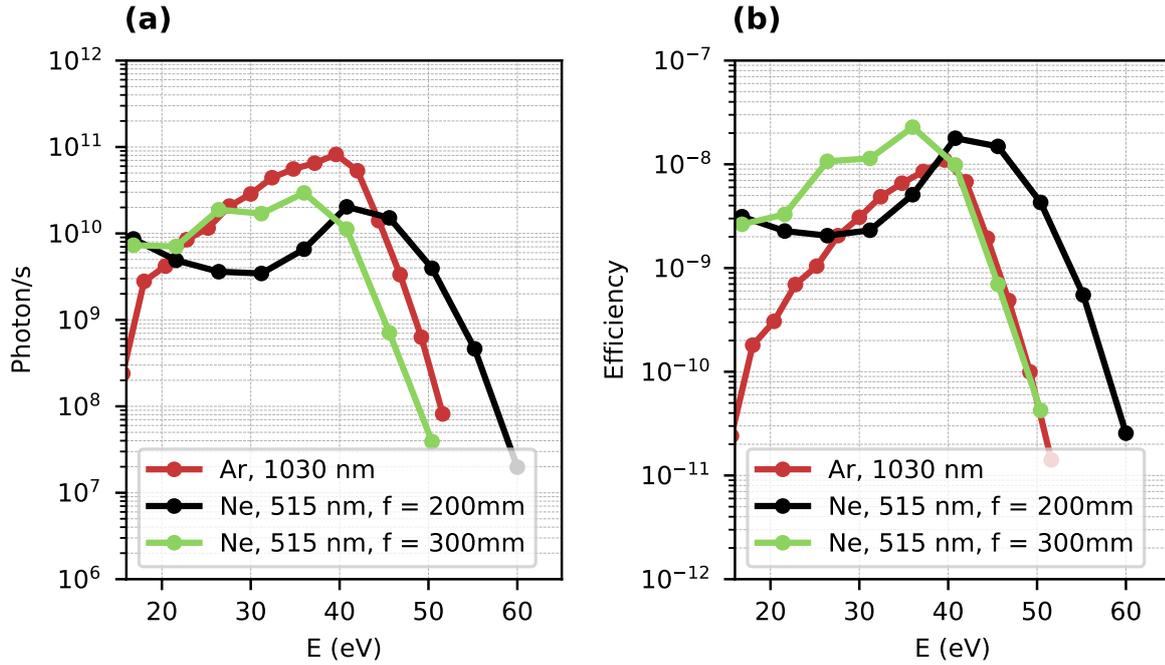


Figure 10.6 – (a) Flux de photons issu du néon à 515 nm avec la post-compression, et de l'argon à 1030 nm avec des pulses longs. (b) Efficacités issues du néon à 515 nm avec la post-compression à 7.8 W, et de l'argon à 1030 nm avec des pulses longs à 45 W.

V. 3 Mesure dans le Krypton et le Xénon - amélioration de l'efficacité

Pour améliorer l'efficacité aux basses énergies de photons (20 eV), nous étudions l'HHG avec des gaz à faibles énergies d'ionisation qui ont de bonnes efficacités de génération : le krypton et le xénon.

Nous présentons nos résultats dans les figures 10.7 (a) et (b). Nous avons ici un gain assez important du flux et l'efficacité atteint 7.7×10^{-6} à 21.2 eV et 5.6×10^{-6} à 26 eV dans le xénon et le krypton, respectivement. Cela correspond à 10^{13} photons par seconde avec seulement 7.8 W de puissance initiale.

De façon remarquable, nous n'avons pas observé cette nette augmentation dans le cas des impulsions longues. Nous ne présentons pas ces résultats ici mais nous avons observé des efficacités légèrement plus faibles dans le krypton et le xénon que dans l'argon. Ceci était probablement dû à une ionisation trop précoce dans ces gaz qui empêchaient l'HHG de s'établir. Grâce aux impulsions brèves de 18.7 fs, la fraction d'ionisation est moins importante et l'HHG est plus efficace.

VI Conclusion du chapitre

La post-compression du 515 nm a donc permis d'obtenir une impulsion sub-20 fs. Cette source peut être utilisée dans un laboratoire pour des expériences de type pompe-sonde avec une meilleure précision. De plus sa grande largeur de bande peut permettre d'atteindre plusieurs états excités, et d'observer des effets liés aux résonances encore plus sensibles. Notamment, nos

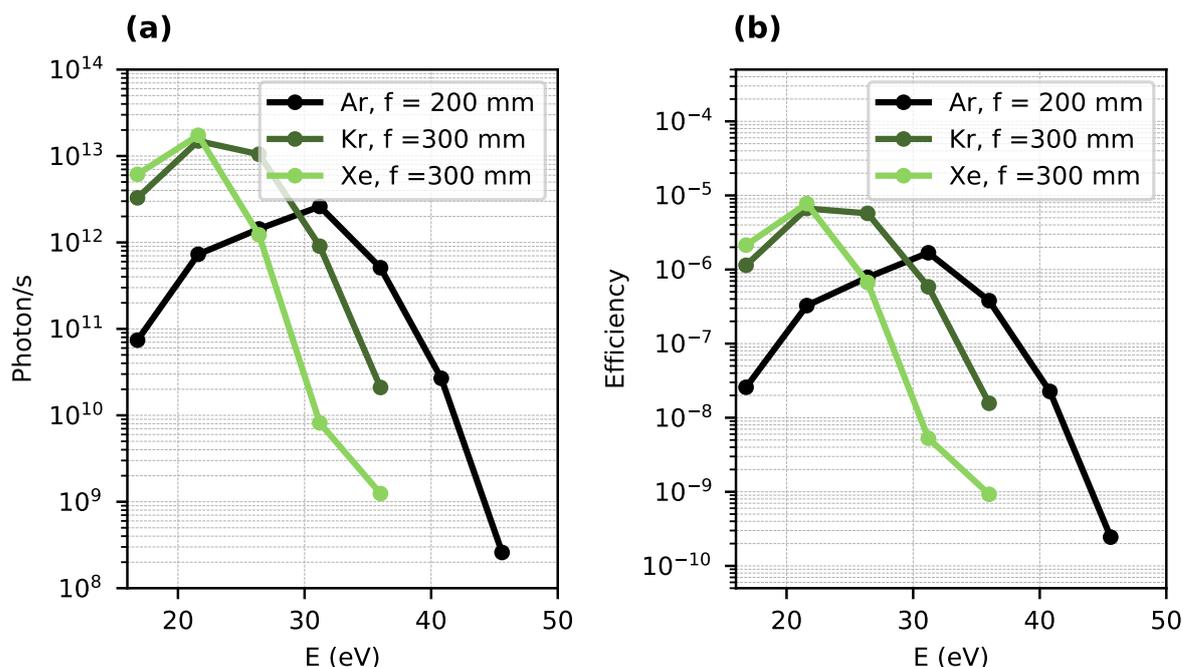


Figure 10.7 – (a) Flux de photons issus de l'argon, du krypton et du xénon à 515 nm avec la post-compression. (b) Efficacités issues de l'argon, du krypton et du xénon à 515 nm avec la post-compression à 7.6 W.

études de photoionisation de molécules chirales ont déjà montré une sensibilité exacerbée aux résonances du REMPI-PECD et du PEELD. Il est ainsi espéré que des expériences avec des impulsions courtes pourront montrer des effets encore plus drastiques.

Nous avons pu aussi utiliser le 515 nm post-comprimé pour effectuer de l'HHG. Le 515 nm court a permis d'avoir de bons flux de photons harmoniques avec de grandes efficacités de conversion (au dessus de 10^{-6} sur une large gamme spectrale). Elle permet aussi d'atteindre des énergies de l'ordre de 50 eV, qui est une énergie difficilement atteignable avec des sources visibles dont l'énergie pondéromotrice est faible (courte longueur d'onde). De plus, cette source permet d'avoir des impulsions XUV de durées de quelques fs. Il sera ainsi possible d'effectuer des expériences pompe-sonde visible-XUV avec une résolution sub-10 fs. Par exemple, il serait possible de revenir sur les expériences de PXCD et de PXECD afin de résoudre des dynamiques d'oscillations du dipôle bien plus rapides, où nous étions avant limités à des résolutions d'environ 100 fs.

Un des autres intérêts des sources harmoniques générées par des lasers large-bande est d'utiliser les résonances pour produire des harmoniques quasi-circulaires. Des effets de résonances dans la génération d'harmoniques dans SF_6 nous ont en effet permis d'obtenir des harmoniques quasi-circulaires pour effectuer des mesures de PECD [Ferré 15b]. Ces harmoniques polarisées circulairement nous permettront d'effectuer des expériences de PECD par absorption d'un seul photon avec une résolution sub-10 fs. Une telle source pourrait aussi nous permettre de faire des expériences de reconnaissance chirale, décrites en figure 6.2, avec une résolution suffisamment importante pour espérer retrouver les dynamiques moléculaires associées à la séparation de deux

molécules chirales.

Conclusion et perspectives de notre source harmonique

À partir d'une source laser à haute cadence et haute puissance moyenne, nous avons développé une ligne de lumière XUV ex nihilo. Nous avons dû tout d'abord travailler à sa conception, calculée à partir des paramètres de notre source laser, ensuite commander les pièces et la monter, puis la tester et finalement l'améliorer et la fiabiliser. L'optimisation s'est notamment déroulée en deux étapes successives. La première est passée par le contrôle de la longueur et de la densité du jet de gaz, que nous avons pu mesurer par une technique de fluorescence originale. Ceci nous a alors permis d'optimiser la réponse macroscopique du jet de gaz lors du processus HHG. Pour augmenter encore l'efficacité de conversion, nous avons amélioré la réponse atomique en diminuant la longueur d'onde de l'impulsion génératrice par des cristaux non-linéaires. Ce schéma de génération XUV en cascade nous a permis de générer des impulsions au-delà du milliwatt à 18 eV. Nous avons aussi amélioré la résolution temporelle de cette source harmonique en développant un montage de post-compression à 515 nm de durée sub-20 fs nous offrant de nombreuses perspectives d'expériences.

Production d'XUV polarisé circulairement

Un des buts importants que nous avons essayé d'atteindre avec notre source harmonique, est de pouvoir effectuer du PECD en 1 photon avec une résolution femtoseconde. Notre intention était d'atteindre des régimes d'énergie de photon et de flux similaire aux synchrotrons, tout en améliorant drastiquement la résolution temporelle de la dizaine de ps à la dizaine de fs. Cependant, pour effectuer du PECD par ionisation en un photon XUV, il est nécessaire que ce photon XUV soit polarisé circulairement. Différents schémas existent pour générer des photons polarisés circulairement.

Génération d'harmonique elliptique par champ laser elliptique Générer des harmoniques de polarisation circulaire est difficile. En effet, dans le modèle à trois étapes, il faut que le paquet d'onde électronique recombine avec l'ion parent un demi-cycle plus tard. Cependant, dans le cas d'une polarisation circulaire, le champ électrique a une composante transverse et le paquet d'onde a peu de chance de recombiner car il sera propulsé loin de l'ion parent. La probabilité de recombinaison, et le flux harmonique résultant, seront alors quasiment nuls dans le cas d'une polarisation circulaire.

On peut cependant générer des harmoniques elliptiques en utilisant une impulsion génératrice elliptique elle aussi. L'efficacité de la production de photon XUV en fonction de l'ellipticité du fondamentale ε_L est une fonction gaussienne défini par paramètre β relié au taux de décroissance [Budil 93] :

$$\Gamma = e^{-\beta\varepsilon_L^2} \quad (10.7)$$

Cette loi laisse une légère latitude sur l'ellipticité du faisceau de génération permettant ainsi de générer des harmoniques elliptiques, mais pour des ellipticités au-delà de 30%, le signal devient très rapidement très faible.

Effet de résonance La loi expérimentale (10.7) est généralement valide, mais l'efficacité de génération peut être grandement améliorée dans le cas de résonances, notamment dans des molécules où la densité d'état est plus importante.

En présence de résonances, des régimes particuliers peuvent faire apparaître des harmoniques avec de très grandes ellipticités avec une polarisation du laser ε faible. Ainsi dans le SF₆, il a été prouvé qu'on pouvait générer des harmoniques à 75% d'ellipticité à 15.5 eV avec une ellipticité initiale de 45% ne perdant qu'un tiers du signal obtenu en ellipticité nulle [Ferré 15a, Ferré 15b] .

En connaissance de la loi (10.7) et de l'influence des résonances, nous avons mené une étude préliminaire pour générer des harmoniques polarisées circulairement.

Pour caractériser l'état de polarisation de nos harmoniques, nous avons monté un polariseur à 4 miroirs en or sous 20° d'incidence capable de tourner autour de l'axe de propagation de la lumière. À ces faibles incidences sur les miroirs, la réflectivité en s est bien meilleure qu'en p (0.52 en s, 0.27 en p) de sorte qu'après 4 réflexions la polarisation s est 13 fois mieux réfléchie que la p à 30 eV. Cette optique tournante à 4 miroirs joue donc le rôle de polariseur avec un taux d'extinction de 13 pour 1. Un schéma de ce polariseur est montré en figure 10.8. Le montage à 4 miroirs rend la procédure d'alignement étonnamment facile car il suffit d'aligner les deux paires de miroirs l'une après l'autre.

En générant des harmoniques avec des impulsions polarisées linéairement à 515 nm de durée 130 fs dans l'argon, les harmoniques produites sont parfaitement linéaires. Cette lumière XUV polarisée linéairement nous sert d'étalon pour mesurer expérimentalement un taux d'extinction supérieur à 10.

Pour générer des harmoniques elliptiques, nous nous avons ensuite introduit une ellipticité dans le faisceau en utilisant une lame quart d'onde et quantifié le degré d'ellipticité maximum de l'XUV en faisant un simple rapport entre la composante s et p, *i.e.* le signal mesuré quand le polariseur est vertical et horizontal. Dans ce cas-là (génération dans l'argon avec des impulsions de 130 fs à 515 nm), nous avons observé une ellipticité n'atteignant que 20% avant que le signal ne s'écroule complètement. Nous avons essayé d'utiliser le SF₆ et les résonances vues par les harmoniques du 800 nm, mais nous n'avons eu malheureusement qu'un signal très faible. La seule explication plausible de ce faible signal, est le changement de la longueur d'onde centrale qui modifie significativement l'HHG dépendante des résonances peuplées.

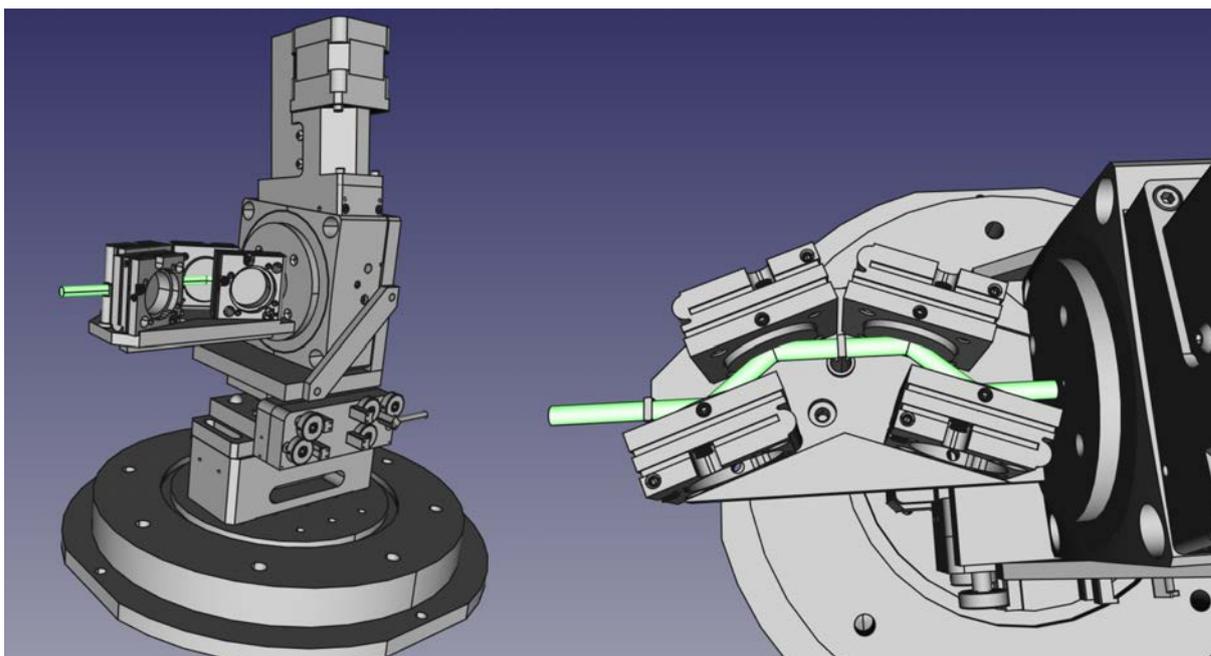


Figure 10.8 – Plan du polariseur tournant à 4 miroirs vu de profil et de dessus.

Nous avons essayé alors de repartir sur l'argon et d'utiliser le montage de postcompression du 515 nm produisant des impulsions de durées sub-20 fs. L'impulsion postcomprimée possède intrinsèquement une plus grande largeur de bande que celle à 130 fs, et permet potentiellement d'atteindre plus de résonances. C'est en effectuant une mesure de polarisation de l'XUV par des impulsions de 20 fs à 515 nm que nous avons réalisé que nous sommes capables de générer des impulsions XUV avec près de 50% d'ellipticité tout en gardant 10% du flux initial à $\varepsilon = 0$. Cette perte de flux reste acceptable vu les hauts flux initiaux que nous produisons.

Champ bichromatique à polarisation circulaire opposée Pour produire des harmoniques circulaires avec un excellent rendement, il est aussi possible d'utiliser des schémas de polarisation plus complexe, par exemple en combinant un champ de pulsation ω_L et sa seconde harmonique de pulsation $2\omega_L$ [Milošević 00, Milošević 15, Kfir 16]. Lorsque que ces deux champs ont une polarisation circulaire chacun opposée, l'électron peut recombiner avec son ion parent, et des harmoniques normalement interdites apparaissent. Les harmoniques possibles sont les harmoniques $3n + 1$ et $3n - 1$ où n est entier. Par règle de sélection, les harmoniques ont un nombre quantique m successivement égal à -1 ou $+1$, *i.e.* ont une polarisation circulaire droite ou gauche.

Nous avons ainsi monté une expérience d'harmoniques circulaires générées par un champ bichromatique bicirculaire. Ce champ a été obtenu en insérant dans le faisceau à 1030 nm polarisé s, un cristal de BBO d'un mm d'épaisseur qui génère 2.3 W à 515 nm polarisé p suivi d'une lame de CaCO_3 de 0.75 mm d'épaisseur, et enfin une lame quart d'onde supra-achromatique orientée à 45° de s et p rend le 515 nm et le 1030 nm polarisés circulairement de sens opposé. Ce faisceau est finalement focalisé par une lentille de focale 30 cm.

La lame de CaCO_3 permet d'avoir une bonne superposition temporelle au foyer en tenant en

compte la dispersion de toutes les optiques en transmission. Le niveau d'intensité du 515 nm est ajusté en changeant l'inclinaison du BBO, tout en conservant son axe sur l'axe de polarisation du 1030 nm.

Nous avons réussi à observer, en figure 10.9, la structure typique du spectre avec les harmoniques $3n+1$ et $3n-1$. Mais nous étions limités en flux à cause du chromatisme de la lentille. En effet ce chromatisme nous empêchait de focaliser parfaitement les deux faisceaux dans le jet court. L'un était focalisé 2 mm avant, l'autre 2 mm après, tandis que nos paramètres de Rayleigh étaient d'environ 2 mm. Il nous faut donc passer à une focalisation en miroir courbe de revêtement bibande : malheureusement nous ne les avons pas encore reçus.

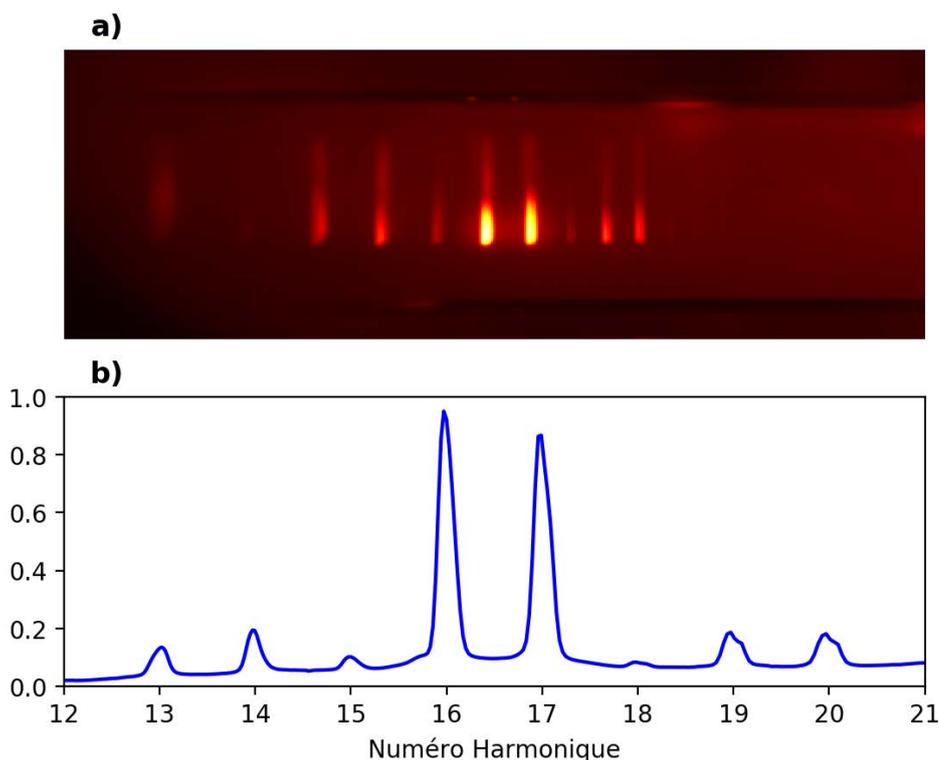


Figure 10.9 – (a) Spectre harmonique résolu spatialement en échelle log avec un champ bichromatique bicirculaire. (b) Poids relatif des harmoniques. Comme attendu dans cette configuration de champ, les harmoniques $3n$, avec n entier, sont presque inexistantes.

Couplage de la source XUV avec le COLTRIMS

Une des étapes importantes de notre montage est de pouvoir montrer que nous sommes capables de coupler l'XUV dans le COLTRIMS avec un taux de comptage suffisant. Cette étape importante a notamment été validée en utilisant le monochromateur à 35 eV, où nous avons mesuré un taux de comptage de 13 kHz en ionisant la fenchone (voir figure 10.10). Ce taux de comptage est satisfaisant car il respecte la condition de n'avoir qu'un événement tous les 10 tirs lasers. Ce taux de comptage de 13 kHz à 35 eV reste, honnêtement, plutôt faible car nous avons mesuré un flux sur cible de seulement de 1×10^9 photons/s, sachant que le monochromateur ne réfléchit que 7% du signal. Cependant, sachant que nous sommes capables de générer jusqu'à

quelques 10^{14} photons/s et au moins 10^{12} photons/s sur une très large bande spectrale, il semble que notre source XUV remplit les prérequis en terme de flux. Notre source dispose en effet d'un réservoir de photons suffisamment important pour mettre en forme l'XUV (monochromatisation, focalisation, changement d'état de polarisation) qui peut lui faire perdre 2 ordres de grandeurs de signal, avant d'être envoyé dans le COLTRIMS ou autre détecteur.

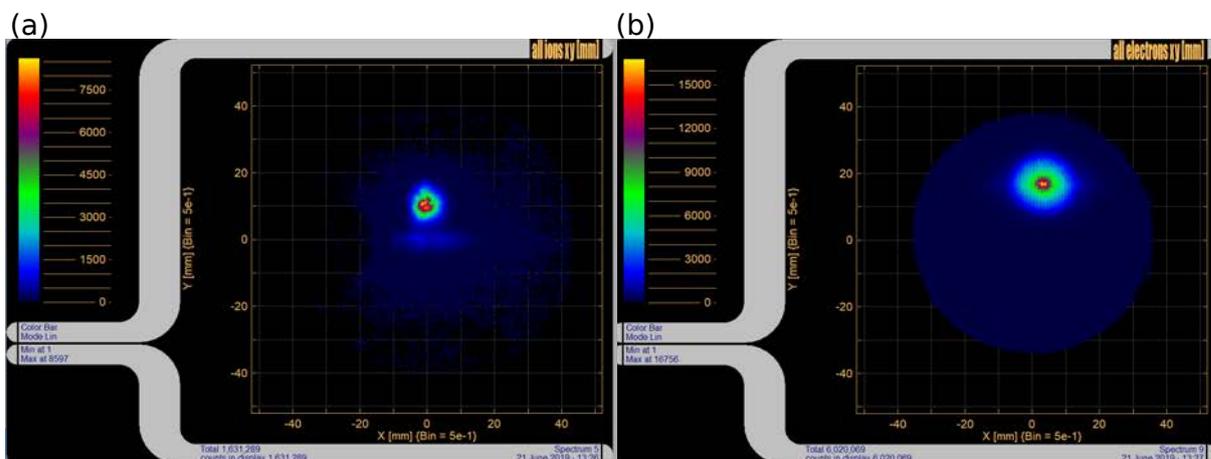


Figure 10.10 – Captures d'écran de la fenêtre d'acquisition du COLTRIMS issues de la photoionisation de la fenchone par l'harmonique à 34.9 eV. En (a), le spectre de masse résolu spatialement. (b) Spectre de photoélectron. Les images ont été pris au vol, dans des conditions non-optimisées.

Une des futures études que nous souhaitons développer est une expérience où nous générerons des harmoniques du 515 nm (16.8 eV, 21.6 eV et 26.4 eV) qui seraient focalisées dans le COLTRIMS et viendraient ioniser des molécules chirales. Les harmoniques seraient polarisées linéairement nous ferions apparaître un signal chiral en créant des pics satellites provoquées par la perturbation d'un champ à 1030 nm polarisé circulairement. Il serait intéressant de voir si l'absorption ou l'émission d'un photon polarisé circulairement de moment $\hbar/2$ donne un signal chiral de signe opposée. En effet, par conservation des moments, l'électron devrait avoir un moment $-\hbar/2$ lorsqu'il absorbe un photon, et un moment $+\hbar/2$ lorsqu'il émet un photon.

Étude de la photochimie de l'atmosphère de Titan

Nous pouvons aussi utiliser notre source XUV usant directement des très hauts flux obtenus. Jérôme Gaudin et Valérie Blanchet sont en train de développer une source à 14.4 eV qui servirait à l'étude de la photochimie de l'atmosphère de Titan par l'équipe de Nathalie Carrasco. Des réactions chimiques de polymérisation peuvent être déclenchées par des rayons autour de 14 eV. Ce mécanisme de polymérisations se passant dans la très haute atmosphère est possiblement l'une des raisons principales expliquant la formation de molécules à grandes chaînes carbonées, briques élémentaires essentielles au développement de la vie sur Terre.

Une étude avait déjà été menée avec le laser Ti:Sa Aurore en générant l'harmonique 9 du 800 nm (13.94 eV), où ils arrivaient sur cible à 10^9 photons/s en générant dans l'acétylène. Ils avaient observé la formation de quelques polymères après plusieurs heures d'exposition. Nous pourrions a priori grandement augmenter la vitesse d'acquisition des mesures en utilisant les

hauts flux d'harmoniques que nous avons eu avec le laser Tangerine.

La quatrième harmonique de ce laser est à 257 nm et nous avons montré que nous sommes capables de générer jusqu'à 2 W de 257 nm à partir de 50 W de 1030 nm. La troisième harmonique du 257 nm se situe à une énergie de photon 14.4 eV, ce qui permet de créer le rayonnement intéressant créant les réactions de polymérisation. Nous avons mené des travaux préliminaires nous indiquant que nous sommes capables de délivrer plus de 10^{11} photons/s à cette énergie de photon. L'effet étant ici un $\chi^{(3)}$, les conditions de générations sont légèrement différentes de l'HHG pure, où une focalisation plus douce et un milieu plus long et moins dense sont nécessaires.

Dynamiques ultrarapides sondées par HHG

Finalement, il faudrait pouvoir coupler cette source XUV à un bras pompe visible ou infrarouge pour effectuer des expériences résolues en temps de type pompe-sonde IR/visible-XUV dans le COLTRIMS. Il nous a manqué simplement le temps pour mettre en place l'expérience, car la chambre de recombinaison est déjà prête à être utilisée. Ceci nous permettrait par exemple d'effectuer des expériences RABBIT à très haute cadence, en coïncidences, nous permettant d'isoler des dynamiques ultrarapides spécifiques, telles que les délais de photoionisation. Un de nos buts ultimes est bien sûr de pouvoir effectuer des expériences de dissociation chirales nous permettant de révéler des dynamiques de reconnaissance chirales entre deux énantiomères. Ces expériences demandent de long temps d'acquisition, et nous devons alors aussi fiabiliser l'expérience sur des jours entiers de mesures.

Grâce au développement de la source post-comprimée à 18 fs, les impulsions XUV générées auraient une durée attendue autour de 10 fs. Il serait alors possiblement déjà assez court pour aller sonder des dynamiques complexes. Il pourrait notamment être utilisé pour aller sonder les variations rapides du dipôle lors du PXCD, que nous n'avons pas pu résoudre précédemment dû à nos longues durées d'impulsions. De plus, l'avantage du PXCD est de ne pas nécessiter d'un XUV polarisé circulairement. En effet l'ionisation de l'état excité chiral peut se faire directement par un photon XUV polarisé linéairement.

Finalement, dans un schéma pompe-sonde IR-XUV, couplé au COLTRIMS permettrait de suivre des dynamiques de photodissociation d'énantiomères, processus inverse de la reconnaissance chirale entre molécules en phase gazeuse. L'infrarouge irait créer la séparation des dimères, tandis que l'XUV irait sonder la chiralité des monomères issus du dimère. Grâce à la coïncidence du COLTRIMS, il nous semble possible de suivre spécifiquement les monomères issus des dimères pour sonder l'évolution de leurs chiralité au cours de la dissociation.

Spectroscopie harmonique chiral

Pour sonder des dynamiques moléculaires ultrarapides, il est possible d'utiliser le processus HHG lui-même. En effet, lors de l'HHG comme illustré dans la figure d'introduction 6.6, les trajectoires courtes passant peu de temps dans le continuum acquièrent peu d'énergie cinétique et créent des photons de faibles énergie. Inversement, les trajectoires courtes de plus haute énergie sont celles qui passent le plus de temps dans le continuum.

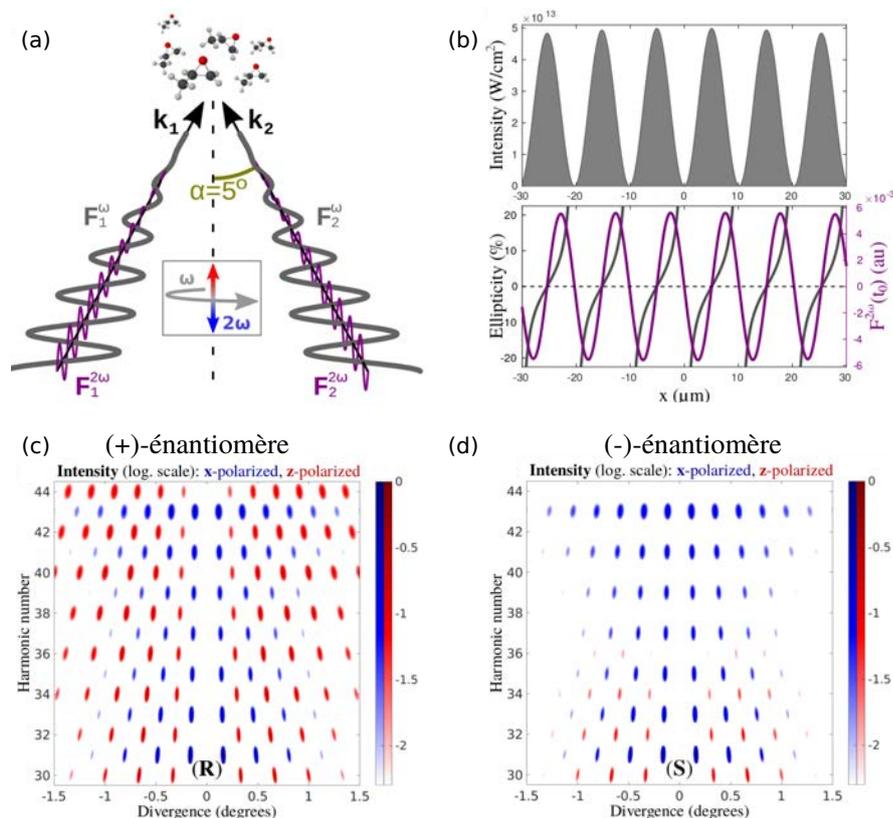


Figure 10.11 – (a) Deux champs bichromatiques croisés se croisent à leur foyer avec un angle de $\alpha = 10^\circ$. (b) Réseau transitoire d'intensité et d'ellipticité créé au foyer. Ce réseau crée des harmoniques paires et impaires qui interfèrent spatialement en champ lointain dans le (+)-énantiomère (c) et le (-)-énantiomère (d), tous deux où la phase $\varphi_{\omega,2\omega}$ entre les deux couleurs est nulle. Cette configuration interdit les harmoniques paires d'ordre élevé dans le (-)-énantiomère.

Ainsi, il existe pour les trajectoires courtes une bijection entre l'énergie des photons XUV et le temps passé dans le continuum. Le temps maximum passé par les trajectoires courtes étant de l'ordre d'un demi-cycle optique, il devient alors possible d'observer des dynamiques plus rapides que le cycle optique où la variation temporelle est directement encodée dans le spectre.

Une première expérience d'HHG dans des molécules chirales a utilisé ce principe pour mesurer des dynamiques ultrarapides chirales. Cette étude menée par Cireasa *et al.* [Cireasa 15] a notamment montré une influence très importante du champ magnétique.

Très récemment, Neufeld *et al.* [Neufeld 19], ont observé numériquement des effets chiraux hypersensibles grâce à la spectroscopie harmonique. Si les règles de sélection usuelles dans l'HHG n'autorisent que les harmoniques impaires, nous avons vu qu'il peut exister d'autres règles de sélection selon la symétrie du champ : par exemple des champs bicirculaires bichromatiques ne produisent que les harmoniques $3n + 1$ et $3n - 1$. En impliquant, non seulement la symétrie du champ mais aussi la symétrie chirale de la molécule dans laquelle l'HHG est effectuée, Neufeld *et al.* ont ainsi montré des règles de sélections particulières, qui interdisent ou autorisent des harmoniques selon l'hélicité de la molécule et du champ. Ce procédé est potentiellement très efficace pour sonder la chiralité moléculaires à l'échelle ultrarapide car l'harmonique apparaît sur un signal sans fond.

Dans cette thématique, un système de spectroscopie harmonique chiral est en train d'être développé au laboratoire par Sandra Beauvarlet. Une configuration de champ exotique (deux impulsions bichromatiques bilinéaires, semblables à celles employées lors de l'étude ESCARGOT) a, selon une étude préliminaire menée par Olga Smirnova du MBI [Ayuso 18], le potentiel de sonder la chiralité du système en utilisant des règles de sélection spécifiques à l'HHG.

Nous présentons en figure 10.11 les résultats de leur étude théorique. En 10.11 (a), nous présentons le schéma de l'expérience, où deux impulsions bichromatiques bilinéaires se croisent à leur foyer avec un angle de $\alpha = 10^\circ$. Au foyer, cela crée un réseau transitoire où non seulement, l'intensité mais aussi l'ellipticité oscillent (voir figure 10.11 (b)) : nous avons alors affaire à un réseau transitoire chiral. Ce réseau chiral diffracte et crée des harmoniques paires et impaires, que nous présentons pour les deux énantiomères en figure 10.11 (c) et (d), pour une phase entre le ω et le 2ω ($\varphi_{\omega,2\omega}$) nulle. Les harmoniques paires portent en elle la trace chirale du signal, car en changeant d'énantiomère en gardant $\varphi_{\omega,2\omega} = 0$, nous voyons que l'amplitude des harmoniques paires entre les figures 10.11 (c) et (d) chutent drastiquement. Il reste maintenant à développer le montage optique, ainsi qu'à développer une chambre de source harmonique fondée sur un jet molécules chirales. Cette étude permettrait de mettre en avant des dynamiques chirales ultrasensibles car le signal chiral serait libre de fond.

Conclusion générale et perspectives

Nous avons montré dans ce manuscrit que le dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD) est une sonde efficace et très sensible de la structure et de la dynamique des molécules chirales.

Nous avons étudié ce dichroïsme en utilisant des lasers femtosecondes, ionisant les molécules par absorption de plusieurs photons. Durant ce processus, des états liés intermédiaires peuvent entrer en résonance et modifier significativement le PECD. En effet, ces résonances induisent un processus de photosélection au sein de l'échantillon gazeux, dans lequel les molécules ayant un moment de transition aligné selon la direction de polarisation du laser sont préférentiellement excitées puis ionisées. Cette sélectivité conduit à une forte anisotropie du PECD, dépendante de l'ellipticité de l'impulsion excitatrice. Une polarisation incidente elliptique a d'ailleurs conduit à un dichroïsme elliptique de photoélectrons (PEELD) exacerbant la différenciation énantiomérique. La mesure du PEELD en continu (c-PEELD) nous a permis de remonter très rapidement à l'excès énantiomérique (ee) d'un mélange gazeux avec une grande précision ($\Delta ee = 5\%$ pour 3 s d'acquisition et $\Delta ee = 0.4\%$ pour 10 min).

Les lasers femtosecondes permettent aussi de mesurer des dynamiques avec d'excellentes résolutions temporelles. Nous avons ainsi procédé à la première expérience de PECD résolu à l'échelle femtoseconde, dans laquelle un montage de type pompe-sonde a permis d'imager la dynamique de relaxation d'états photoexcités de molécules chirales. L'évolution temporelle du PECD a mis en lumière les dynamiques de redistribution vibrationnelle et de conversion interne consécutives à l'excitation initiale. Le PECD est une mesure différentielle et il est ainsi bien plus sensible que le spectre intégré de photoélectrons qui ne donne accès qu'à la décroissance de la population de l'état excité. Une seconde expérience a fait apparaître un nouveau phénomène chiroptique : le dichroïsme circulaire de photoexcitation (PXCD) associé à la création d'un paquet d'onde électronique chiral lié. Un dipôle macroscopique oscillant selon la direction de propagation de l'impulsion est associé à ce paquet d'onde qui pourrait être visualisé spatialement et temporellement par diffraction X.

Nous avons ensuite étudié le PECD sur des échelles de temps encore plus brèves, atteignant le régime attoseconde typique des dynamiques électroniques. Mettant en œuvre la technique interférométrique RABBIT dans le régime multiphotonique, nous avons alors montré que l'asymétrie spatiale inhérente au PECD se translate dans le domaine temporel. Des mesures résolues angulairement ont mis en évidence un délai différentiel de photoionisation pouvant atteindre une vingtaine d'attosecondes. Ces mesures ont aussi permis de reconstruire le profil temporel du paquet d'onde électronique issu de la superposition de chemins directs et résonants d'ionisation. L'interférence résultante de cette superposition montre que la chiralité de la cible s'imprime

aussi directement sur la résonance d'autoionisation.

Nous avons montré une nouvelle façon de mesurer la chiralité à l'échelle attoseconde par une ionisation en champ fort. Un champ intense bicolore orthogonal a sa chiralité qui varie plus rapidement que le cycle optique ; en ionisant une molécule chirale, il peut guider l'électron lors de son échappé dans le continu. Durant ce bref moment de durée sub-femtoseconde, l'électron ressent le potentiel chiral ionique couplé à la chiralité du champ. En montrant qu'une asymétrie significative apparaît dans la distribution des photoélectrons, nous montrons que cette asymétrie, et plus généralement le PECD, se construit sur des durées attosecondes.

Nous avons donc exposé dans la première partie de ce manuscrit nombre de propriétés fondamentales, tant spatiales que temporelles, du dichroïsme circulaire de photoélectrons. Jusqu'ici, les mesures chirales ont été effectuées uniquement en utilisant le VMI. Cependant, le VMI récolte tous les photoélectrons issus de tous les événements d'ionisation : on ne peut alors différencier la réponse de diverses espèces chirales d'un échantillon gazeux de composition inconnue, ni même discriminer les divers canaux d'ionisation d'une espèce donnée. Il serait pourtant intéressant, par exemple, de mesurer le PECD au processus de double ionisation afin d'estimer l'influence de la corrélation électronique sur la dynamique d'ionisation chirale. Aussi, il est important de corrélérer le PECD aux divers fragments observés en fin d'interaction [Fehre 19], afin d'isoler l'orbitale moléculaire d'où l'électron a été éjecté, ou obtenir des informations sur le processus de fragmentation chirale.

Pour effectuer ces expériences, il est nécessaire d'isoler les photoélectrons issus de composés de masses et/ou de charges différentes. Nous devons alors utiliser un détecteur en coïncidence, comme le COLTRIMS, qui peut assigner les électrons issus d'un ion de charge et de masse données.

Nous avons de plus observé tout au long de la première partie de ce manuscrit que l'asymétrie chirale obtenue en régime multiphotonique est bien plus complexe que celle résultante de l'absorption d'un photon. Il est alors judicieux de favoriser la simple photoionisation dans le cas où les processus envisagés impliquent des dynamiques chirales complexes.

Ces considérations nous ont alors poussé à développer une ligne de lumière XUV basée sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG), couplée au détecteur COLTRIMS. Ce développement a dû se faire sous d'importantes contraintes ; en effet, pour éviter des fausses coïncidences, le COLTRIMS nécessite de mesurer un événement tous les dix tirs lasers. Nous devons alors produire les harmoniques à haute cadence, grâce à un laser à haut taux de répétition, typiquement supérieur à 100 kHz. Cependant, ces lasers à haute cadence ont une énergie d'impulsion faible. Pour atteindre le régime d'intensité de 10^{14} W.cm⁻² où l'interaction laser-matière est fortement non-linéaire propre à l'HHG, nous devons focaliser fortement le laser et adapter les conditions macroscopiques de génération.

Le développement de cette ligne XUV à haute cadence, complexe à mettre en place, a fait l'objet de la seconde partie dans ce manuscrit. Une fois les paramètres de focalisation et du jet calculés pour maximiser l'intensité de la source XUV, nous avons optimisé la réponse macroscopique de cette source en travaillant tout d'abord sur les caractéristiques du jet de gaz, mesurées en direct par une technique de fluorescence innovante. Nous avons poursuivi l'optimisation de la source XUV en améliorant la réponse microscopique par diminution de la longueur d'onde

génératrice. Ceci nous a permis de varier la gamme spectrale atteinte, mais surtout d'améliorer substantiellement le flux. Après ces optimisations macroscopique et microscopique, nous avons atteint 1.9 mW (6.6×10^{14} photons/s) à 18 eV à 166 kHz. Ces flux très importants sont compatibles avec des taux de comptage satisfaisant dans le COLTRIMS où des flux typiques de 10^{12} photons/s à 100 kHz sont généralement suffisants. Ceci nous laisse la marge nécessaire pour mettre en forme le faisceau XUV (focalisation, monochromatisation, génération d'XUV polarisé circulairement), faisant perdre typiquement un ordre de grandeur de flux sur cible. Finalement, nous avons réduit la durée d'impulsion de la seconde harmonique du laser, passant de 130 fs à 20 fs, améliorant ainsi la résolution temporelle des harmoniques générées. Si nous n'avons pas réussi pleinement à produire de l'XUV polarisé circulairement dans le cadre de cette thèse, nous sommes proches d'y arriver en combinant un champ de pulsation ω_L et sa seconde harmonique de pulsation $2\omega_L$ [Milošević 00, Milošević 15, Kfir 16]. Cette source nous permettra alors d'effectuer des mesures de PECD à un photon avec une excellente résolution temporelle, ouvrant la voie aux mesures de dynamiques chirales complexes.

En conclusion, nos premières études de dynamiques chirales ont permis de révéler les éléments fondamentaux des différents processus mis en jeu. Le développement de la nouvelle source XUV couplée au COLTRIMS permettra dans un futur proche d'aller sonder des dynamiques chirales complexes. En particulier, ces outils conceptuels et techniques seront utilisés pour explorer les dynamiques chirales jouant un rôle majeur en biochimie, telles la reconnaissance chirale, processus dans lequel deux énantiomères interagissent et reconnaissent leurs chiralités respectives.

Bibliographie

- [Agostini 79] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite & N. K. Rahman. *Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms*. Physical Review Letters, **42**, 17, pages 1127–1130, (1979).
- [Altucci 98] C. Altucci, C. Delfin, L. Roos, M. B. Gaarde, A. L’Huillier, I. Mercer, T. Starczewski & C.-G. Wahlström. *Frequency-resolved time-gated high-order harmonics*. Physical Review A, **58**, 5, pages 3934–3941, (1998).
- [Ammosov 86] M. V. Ammosov, N. B. Delone & V. P. Krainov. *Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field*. Sov. Phys.—JETP, **64**, 1191, page 4, (1986).
- [Argenti 17] L. Argenti, A. Jimenez-Galan, J. Caillat, R. Taieb, A. Maquet & F. Martin. *Control of photoemission delay in resonant two-photon transitions*. Physical Review A, **95**, 4, (2017).
- [Artemyev 15] A. N. Artemyev, A. D. Müller, D. Hochstuhl & P. V. Demekhin. *Photoelectron circular dichroism in the multiphoton ionization by short laser pulses. I. Propagation of single-active-electron wave packets in chiral pseudopotentials*. The Journal of Chemical Physics, **142**, 24, page 244105, (2015).
- [Aseyev 03] S. A. Aseyev, Y. Ni, L. J. Frasinski, H. G. Muller & M. J. J. Vrakking. *Attosecond Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy*. Physical Review Letters, **91**, 22, page 223902, (2003).
- [Ayuso 18] D. Ayuso, O. Neufeld, A. F. Ordonez, P. Decleva, G. Lerner, O. Cohen, M. Ivanov & O. Smirnova. *Locally and globally chiral fields for ultimate control of chiral light matter interaction*. arXiv :1809.01632 [physics], (2018).
- [Balcou 92] P. Balcou, C. Cornaggia, A. S. L. Gomes, L. A. Lompre & A. L’Huillier. *Optimizing high-order harmonic generation in strong fields*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, **25**, 21, pages 4467–4485, (1992).
- [Balcou 97] P. Balcou, P. Salières, A. L’Huillier & M. Lewenstein. *Generalized phase-matching conditions for high harmonics : The role of field-gradient forces*. Physical Review A, **55**, 4, pages 3204–3210, (1997).
- [Batista 15] J. M. Batista, E. W. Blanch & V. d. S. Bolzani. *Recent advances in the use of vibrational chiroptical spectroscopic methods for stereochemical characteriza-*

- tion of natural products*. Natural Product Reports, **32**, 9, pages 1280–1302, (2015).
- [Baykusheva 17] D. Baykusheva & H. J. Wörner. *Theory of attosecond delays in molecular photoionization*. The Journal of Chemical Physics, **146**, 12, page 124306, (2017).
- [Beaulieu 16a] S. Beaulieu, S. Camp, D. Descamps, A. Comby, V. Wanie, S. Petit, F. Légaré, K. Schafer, M. Gaarde, F. Catoire & Y. Mairesse. *Role of Excited States In High-order Harmonic Generation*. Physical Review Letters, **117**, 20, page 203001, (2016).
- [Beaulieu 16b] S. Beaulieu, A. Ferré, R. Généaux, R. Canonge, D. Descamps, B. Fabre, N. Fedorov, F. Légaré, S. Petit, T. Ruchon, V. Blanchet, Y. Mairesse & B. Pons. *Universality of photoelectron circular dichroism in the photoionization of chiral molecules*. New Journal of Physics, **18**, 10, page 102002, (2016).
- [Beaulieu 16c] S. Beaulieu, A. Comby, B. Fabre, D. Descamps, A. Ferré, G. Garcia, R. Généaux, F. Légaré, L. Nahon, S. Petit, T. Ruchon, B. Pons, V. Blanchet & Y. Mairesse. *Probing ultrafast dynamics of chiral molecules using time-resolved photoelectron circular dichroism*. Faraday Discussions, **194**, 0, pages 325–348, (2016).
- [Beaulieu 17a] S. Beaulieu, E. Bloch, L. Barreau, A. Comby, D. Descamps, R. Généaux, F. Légaré, S. Petit & Y. Mairesse. *Phase-resolved two-dimensional spectroscopy of electronic wave packets by laser-induced XUV free induction decay*. Physical Review A, **95**, 4, page 041401, (2017).
- [Beaulieu 17b] S. Beaulieu, A. Comby, A. Clergerie, J. Caillat, D. Descamps, N. Dudovich, B. Fabre, R. Généaux, F. Légaré, S. Petit, B. Pons, G. Porat, T. Ruchon, R. Taïeb, V. Blanchet & Y. Mairesse. *Attosecond-resolved photoionization of chiral molecules*. Science, **358**, 6368, pages 1288–1294, (2017).
- [Beaulieu 18a] S. Beaulieu, A. Comby, D. Descamps, B. Fabre, G. A. Garcia, R. Généaux, A. G. Harvey, F. Légaré, Z. Mašín, L. Nahon, A. F. Ordonez, S. Petit, B. Pons, Y. Mairesse, O. Smirnova & V. Blanchet. *Photoexcitation circular dichroism in chiral molecules*. Nature Physics, **14**, 5, page 484, (2018).
- [Beaulieu 18b] S. Beaulieu, A. Comby, D. Descamps, S. Petit, F. Légaré, B. Fabre, V. Blanchet & Y. Mairesse. *Multiphoton photoelectron circular dichroism of limonene with independent polarization state control of the bound-bound and bound-continuum transitions*. The Journal of Chemical Physics, **149**, 13, page 134301, (2018).
- [Behjat 97] A. Behjat, G. J. Tallents & D. Neely. *The characterization of a high-density gas jet*. Journal of Physics D : Applied Physics, **30**, 20, page 2872, (1997).
- [Bellini 98] M. Bellini, C. Lyngå, A. Tozzi, M. B. Gaarde, T. W. Hänsch, A. L’Huillier & C.-G. Wahlström. *Temporal Coherence of Ultrashort High-Order Harmonic Pulses*. Physical Review Letters, **81**, 2, pages 297–300, (1998).

- [Benko 14] C. Benko, T. K. Allison, A. Cingöz, L. Hua, F. Labaye, D. C. Yost & J. Ye. *Extreme ultraviolet radiation with coherence time greater than 1 s*. Nature Photonics, **8**, 7, pages 530–536, (2014).
- [Bertrand 13] J. B. Bertrand, H. J. Wörner, P. Salières, D. M. Villeneuve & P. B. Corkum. *Linked attosecond phase interferometry for molecular frame measurements*. Nature Physics, **9**, 3, pages 174–178, (2013).
- [Blokhin 03] A. P. Blokhin, M. F. Gelin, E. V. Khoroshilov, I. V. Kryukov & A. V. Sharikov. *Dynamics of optically induced anisotropy in an ensemble of asymmetric top molecules in the gas phase*. Optics and Spectroscopy, **95**, 3, pages 346–352, (2003).
- [Boge 14] R. Boge, S. Heuser, M. Sabbar, M. Lucchini, L. Gallmann, C. Cirelli & U. Keller. *Revealing the time-dependent polarization of ultrashort pulses with sub-cycle resolution*. Optics Express, **22**, 22, pages 26967–26975, (2014).
- [Boulet 09] J. Boulet, Y. Zaouter, J. Limpert, S. Petit, Y. Mairesse, B. Fabre, J. Higuët, E. Mével, E. Constant & E. Cormier. *High-order harmonic generation at a megahertz-level repetition rate directly driven by an ytterbium-doped-fiber chirped-pulse amplification system*. Optics Letters, **34**, 9, pages 1489–1491, (2009).
- [Budil 93] K. S. Budil, P. Salières, A. L’Huillier, T. Ditmire & M. D. Perry. *Influence of ellipticity on harmonic generation*. Physical Review A, **48**, 5, pages R3437–R3440, (1993).
- [Busto 18] D. Busto, J. Vinbladh, S. Zhong, M. Isinger, S. Nandi, S. Maclot, P. Johnson, M. Gisselbrecht, A. L’Huillier, E. Lindroth & J. M. Dahlström. *Fano’s propensity rule in angle-resolved attosecond pump-probe photoionization*. arXiv :1811.05341 [physics], (2018).
- [Böwering 01] N. Böwering, T. Lischke, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil & U. Heinzmann. *Asymmetry in Photoelectron Emission from Chiral Molecules Induced by Circularly Polarized Light*. Physical Review Letters, **86**, 7, pages 1187–1190, (2001).
- [Cabasse 12] A. Cabasse, G. Machinet, A. Dubrouil, E. Cormier & E. Constant. *Optimization and phase matching of fiber-laser-driven high-order harmonic generation at high repetition rate*. Optics Letters, **37**, 22, pages 4618–4620, (2012).
- [Calegari 14] F. Calegari, D. Ayuso, A. Trabattoni, L. Belshaw, S. D. Camillis, S. Anumula, F. Frassetto, L. Poletto, A. Palacios, P. Decleva, J. B. Greenwood, F. Martín & M. Nisoli. *Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses*. Science, **346**, 6207, pages 336–339, (2014).
- [Calegari 16] F. Calegari, G. Sansone, S. Stagira, C. Vozzi & M. Nisoli. *Advances in attosecond science*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, **49**, 6, page 062001, (2016).

- [Carpeggiani 17] P. Carpeggiani, M. Reduzzi, A. Comby, H. Ahmadi, S. Kühn, F. Calegari, M. Nisoli, F. Frassetto, L. Poletto, D. Hoff, J. Ullrich, C. D. Schröter, R. Mo-shammer, G. G. Paulus & G. Sansone. *Vectorial optical field reconstruction by attosecond spatial interferometry*. *Nature Photonics*, **11**, 6, pages 383–389, (2017).
- [Carstens 16] H. Carstens, M. Högner, T. Saule, S. Holzberger, N. Lilienfein, A. Guggenmos, C. Jocher, T. Eidam, D. Esser, V. Tosa, V. Pervak, J. Limpert, A. Tünnermann, U. Kleineberg, F. Krausz & I. Pupeza. *High-harmonic generation at 250 MHz with photon energies exceeding 100 eV*. *Optica*, **3**, 4, pages 366–369, (2016).
- [Cassou 14] K. Cassou, S. Daboussi, O. Hort, O. Guilbaud, D. Descamps, S. Petit, E. Mével, E. Constant & S. Kazamias. *Enhanced high harmonic generation driven by high-intensity laser in argon gas-filled hollow core waveguide*. *Optics Letters*, **39**, 13, pages 3770–3773, (2014).
- [Catoire 16] F. Catoire, A. Ferré, O. Hort, A. Dubrouil, L. Quintard, D. Descamps, S. Petit, F. Burgy, E. Mével, Y. Mairesse & E. Constant. *Complex structure of spatially resolved high-order-harmonic spectra*. *Physical Review A*, **94**, 6, page 063401, (2016).
- [Catone 12] D. Catone, M. Stener, P. Decleva, G. Contini, N. Zema, T. Prosperi, V. Feyer, K. C. Prince & S. Turchini. *Resonant Circular Dichroism of Chiral Metal-Organic Complex*. *Physical Review Letters*, **108**, 8, page 083001, (2012).
- [Cavalieri 07] A. L. Cavalieri, N. Müller, T. Uphues, V. S. Yakovlev, A. Baltuška, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blümel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P. M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz & U. Heinzmann. *Attosecond spectroscopy in condensed matter*. *Nature*, **449**, 7165, pages 1029–1032, (2007).
- [Chacon 14] A. Chacon, M. Lein & C. Ruiz. *Asymmetry of Wigner’s time delay in a small molecule*. *Physical Review A*, **89**, 5, page 053427, (2014).
- [Chen 10] M.-C. Chen, P. Arpin, T. Popmintchev, M. Gerrity, B. Zhang, M. Seaberg, D. Popmintchev, M. M. Murnane & H. C. Kapteyn. *Bright, Coherent, Ultrafast Soft X-Ray Harmonics Spanning the Water Window from a Tabletop Light Source*. *Physical Review Letters*, **105**, 17, page 173901, (2010).
- [Cingöz 12] A. Cingöz, D. C. Yost, T. K. Allison, A. Ruehl, M. E. Fermann, I. Hartl & J. Ye. *Direct frequency comb spectroscopy in the extreme ultraviolet*. *Nature*, **482**, 7383, pages 68–71, (2012).
- [Cireasa 15] R. Cireasa, A. E. Boguslavskiy, B. Pons, M. C. H. Wong, D. Descamps, S. Petit, H. Ruf, N. Thiré, A. Ferré, J. Suarez, J. Higuette, B. E. Schmidt, A. F. Alharbi, F. Légaré, V. Blanchet, B. Fabre, S. Patchkovskii, O. Smirnova, Y. Mairesse & V. R. Bhardwaj. *Probing molecular chirality on a sub-femtosecond timescale*. *Nature Physics*, **11**, 8, pages 654–658, (2015).

- [Cirelli 18] C. Cirelli, C. Marante, S. Heuser, C. L. M. Petersson, A. J. Galan, L. Argenti, S. Zhong, D. Busto, M. Isinger, S. Nandi, S. Maclot, L. Rading, P. Johnsson, M. Gisselbrecht, M. Lucchini, L. Gallmann, J. M. Dahlström, E. Lindroth, A. L’Huillier, F. Martín & U. Keller. *Anisotropic photoemission time delays close to a Fano resonance*. Nature Communications, **9**, 1, page 955, (2018).
- [Colosimo 08] P. Colosimo, G. Doumy, C. I. Baga, J. Wheeler, C. Hauri, F. Catoire, J. Tate, R. Chirla, A. M. March, G. G. Paulus, H. G. Muller, P. Agostini & L. F. DiMauro. *Scaling strong-field interactions towards the classical limit*. Nature Physics, **4**, 5, pages 386–389, (2008).
- [Comby 16] A. Comby, S. Beaulieu, M. Boggio-Pasqua, D. Descamps, F. Légaré, L. Nahon, S. Petit, B. Pons, B. Fabre, Y. Mairesse & V. Blanchet. *Relaxation Dynamics in Photoexcited Chiral Molecules Studied by Time-Resolved Photoelectron Circular Dichroism : Toward Chiral Femtochemistry*. The Journal of Physical Chemistry Letters, **7**, 22, pages 4514–4519, (2016).
- [Comby 18a] A. Comby, S. Beaulieu, E. Constant, D. Descamps, S. Petit & Y. Mairesse. *Absolute gas density profiling in high-order harmonic generation*. Optics Express, **26**, 5, pages 6001–6009, (2018).
- [Comby 18b] A. Comby, E. Bloch, C. M. M. Bond, D. Descamps, J. Miles, S. Petit, S. Rozen, J. B. Greenwood, V. Blanchet & Y. Mairesse. *Real-time determination of enantiomeric and isomeric content using photoelectron elliptical dichroism*. Nature Communications, **9**, 1, page 5212, (2018).
- [Comby 19] A. Comby, D. Descamps, S. Beauvarlet, A. Gonzalez, F. Guichard, S. Petit, Y. Zaouter & Y. Mairesse. *Cascaded harmonic generation from a fiber laser : a milliwatt XUV source*. Optics Express, **27**, 15, pages 20383–20396, (2019).
- [Constant 99] E. Constant, D. Garzella, P. Breger, E. Mével, C. Dorrer, C. Le Blanc, F. Salin & P. Agostini. *Optimizing High Harmonic Generation in Absorbing Gases : Model and Experiment*. Physical Review Letters, **82**, 8, pages 1668–1671, (1999).
- [Cooper 62] J. W. Cooper. *Photoionization from Outer Atomic Subshells. A Model Study*. Physical Review, **128**, 2, pages 681–693, (1962).
- [Corkum 93] P. B. Corkum. *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*. Physical Review Letters, **71**, 13, page 1994, (1993).
- [Corkum 94] P. B. Corkum, N. H. Burnett & M. Y. Ivanov. *Subfemtosecond pulses*. Optics Letters, **19**, 22, pages 1870–1872, (1994).
- [Dahlström 12] J. M. Dahlström, A. L’Huillier & A. Maquet. *Introduction to attosecond delays in photoionization*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, **45**, 18, page 183001, (2012).
- [Dehmer 79] J. L. Dehmer, D. Dill & S. Wallace. *Shape-Resonance-Enhanced Nuclear-Motion Effects in Molecular Photoionization*. Physical Review Letters, **43**, 14, pages 1005–1008, (1979).

- [Demekhin 18] P. V. Demekhin, A. N. Artemyev, A. Kastner & T. Baumert. *Photoelectron circular dichroism with two overlapping laser pulses of carrier frequencies ω and 2ω linearly polarized in two mutually-orthogonal directions*. arXiv :1807.01097 [physics], (2018).
- [Ding 14] C. Ding, W. Xiong, T. Fan, D. D. Hickstein, T. Popmintchev, X. Zhang, M. Walls, M. M. Murnane & H. C. Kapteyn. *High flux coherent super-continuum soft X-ray source driven by a single-stage, 10mJ, Ti :sapphire amplifier-pumped OPA*. Optics Express, **22**, 5, pages 6194–6202, (2014).
- [Dreissigacker 14] I. Dreissigacker & M. Lein. *Photoelectron circular dichroism of chiral molecules studied with a continuum-state-corrected strong-field approximation*. Physical Review A, **89**, 5, page 053406, (2014).
- [Dubietis 00] A. Dubietis, G. Tamošauskas, A. Varanavičius & G. Valiulis. *Two-photon absorbing properties of ultraviolet phase-matchable crystals at 264 and 211 nm*. Applied Optics, **39**, 15, page 2437, (2000).
- [Dörner 00] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer & H. Schmidt-Böcking. *Cold target recoil ion momentum spectroscopy : a ‘momentum microscope’ to view atomic collision dynamics*. Physics Reports, **330**, 2, pages 95–192, (2000).
- [Emaury 15] F. Emaury, A. Diebold, C. J. Saraceno & U. Keller. *Compact extreme ultraviolet source at megahertz pulse repetition rate with a low-noise ultrafast thin-disk laser oscillator*. Optica, **2**, 11, pages 980–984, (2015).
- [Fano 61] U. Fano. *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*. Physical Review, **124**, 6, pages 1866–1878, (1961).
- [Fanood 15a] M. M. R. Fanood, M. H. M. Janssen & I. Powis. *Enantioselective femtosecond laser photoionization spectrometry of limonene using photoelectron circular dichroism*. Physical Chemistry Chemical Physics, **17**, 14, pages 8614–8617, (2015).
- [Fanood 15b] M. M. R. Fanood, N. B. Ram, C. S. Lehmann, I. Powis & M. H. M. Janssen. *Enantiomer-specific analysis of multi-component mixtures by correlated electron imaging–ion mass spectrometry*. Nature Communications, **6**, 1, (2015).
- [Fehre 19] K. Fehre, S. Eckart, M. Kunitski, C. Janke, D. Trabert, J. Rist, M. Weller, A. Hartung, L. P. H. Schmidt, T. Jahnke, R. Dörner & M. Schöffler. *Link between Photoelectron Circular Dichroism and Fragmentation Channel in Strong Field Ionization*. The Journal of Physical Chemistry A, **123**, 30, pages 6491–6495, (2019).
- [Ferray 88] M. Ferray, A. L’Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray & C. Manus. *Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, **21**, 3, page L31, (1988).
- [Ferré 15a] A. Ferré, A. E. Boguslavskiy, M. Dagan, V. Blanchet, B. D. Bruner, F. Burgy, A. Camper, D. Descamps, B. Fabre, N. Fedorov, J. Gaudin, G. Geoffroy,

- J. Mikosch, S. Patchkovskii, S. Petit, T. Ruchon, H. Soifer, D. Staedter, I. Wilkinson, A. Stolow, N. Dudovich & Y. Mairesse. *Multi-channel electronic and vibrational dynamics in polyatomic resonant high-order harmonic generation*. Nature Communications, **6**, page 5952, (2015).
- [Ferré 15b] A. Ferré, C. Handschin, M. Dumergue, F. Burgy, A. Comby, D. Descamps, B. Fabre, G. A. Garcia, R. Généaux, L. Merceron, E. Mével, L. Nahon, S. Petit, B. Pons, D. Staedter, S. Weber, T. Ruchon, V. Blanchet & Y. Mairesse. *A table-top ultrashort light source in the extreme ultraviolet for circular dichroism experiments*. Nature Photonics, **9**, 2, pages 93–98, (2015).
- [Ferré 16] A. Ferré, H. Soifer, O. Pedatzur, C. Bourassin-Bouchet, B. Bruner, R. Canonge, F. Catoire, D. Descamps, B. Fabre, E. Mével, S. Petit, N. Dudovich & Y. Mairesse. *Two-Dimensional Frequency Resolved Optomolecular Gating of High-Order Harmonic Generation*. Physical Review Letters, **116**, 5, page 053002, (2016).
- [Freeman 87] R. R. Freeman, P. H. Bucksbaum, H. Milchberg, S. Darack, D. Schumacher & M. E. Geusic. *Above-threshold ionization with subpicosecond laser pulses*. Physical Review Letters, **59**, 10, pages 1092–1095, (1987).
- [Gaarde 02] M. B. Gaarde & K. J. Schafer. *Quantum path distributions for high-order harmonics in rare gas atoms*. Physical Review A, **65**, 3, page 031406, (2002).
- [Gagnon 08] E. Gagnon, A. S. Sandhu, A. Paul, K. Hagen, A. Czasch, T. Jahnke, P. Ranitovic, C. Lewis Cocke, B. Walker, M. M. Murnane & H. C. Kapteyn. *Time-resolved momentum imaging system for molecular dynamics studies using a tabletop ultrafast extreme-ultraviolet light source*. Review of Scientific Instruments, **79**, 6, page 063102, (2008).
- [Galli 19] M. Galli, V. Wanie, D. P. Lopes, E. P. Månsson, A. Trabatttoni, L. Colaizzi, K. Saraswathula, A. Cartella, F. Frassetto, L. Poletto, F. Légaré, S. Stagira, M. Nisoli, R. M. Vázquez, R. Osellame & F. Calegari. *Generation of deep ultraviolet sub-2-fs pulses*. Optics Letters, **44**, 6, pages 1308–1311, (2019).
- [Garcia 03] G. A. Garcia, L. Nahon, M. Lebeck, J.-C. Houver, D. Dowek & I. Powis. *Circular dichroism in the photoelectron angular distribution from randomly oriented enantiomers of camphor*. The Journal of Chemical Physics, **119**, 17, pages 8781–8784, (2003).
- [Garcia 04] G. A. Garcia, L. Nahon & I. Powis. *Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion*. Review of Scientific Instruments, **75**, 11, pages 4989–4996, (2004).
- [Garcia 13] G. A. Garcia, L. Nahon, S. Daly & I. Powis. *Vibrationally induced inversion of photoelectron forward-backward asymmetry in chiral molecule photoionization by circularly polarized light*. Nature Communications, **4**, page 2132, (2013).

- [Gauthier 10] D. Gauthier, M. Guizar-Sicairos, X. Ge, W. Boutu, B. Carré, J. R. Fienup & H. Merdji. *Single-shot Femtosecond X-Ray Holography Using Extended References*. Physical Review Letters, **105**, 9, page 093901, (2010).
- [Goetz 17] R. E. Goetz, T. A. Isaev, B. Nikoobakht, R. Berger & C. P. Koch. *Theoretical description of circular dichroism in photoelectron angular distributions of randomly oriented chiral molecules after multi-photon photoionization*. The Journal of Chemical Physics, **146**, 2, page 024306, (2017).
- [Goetz 19] R. E. Goetz, C. P. Koch & L. Greenman. *Quantum Control of Photoelectron Circular Dichroism*. Physical Review Letters, **122**, 1, page 013204, (2019).
- [Gohle 05] C. Gohle, T. Udem, M. Herrmann, J. Rauschenberger, R. Holzwarth, H. A. Schuessler, F. Krausz & T. W. Hänsch. *A frequency comb in the extreme ultraviolet*. Nature, **436**, 7048, page 234, (2005).
- [Gonzalez 18] A. I. Gonzalez, G. Jargot, P. Rigaud, L. Lavenue, F. Guichard, A. Comby, T. Auguste, O. Sublemontier, M. Bougeard, Y. Zaouter, P. Georges, M. Hanna & T. Ruchon. *Spatio-spectral structures in high harmonic generation driven by tightly focused high repetition rate lasers*. Journal of the Optical Society of America B, **35**, 4, page A6, (2018).
- [Gruson 16] V. Gruson, L. Barreau, A. Jiménez-Galan, F. Risoud, J. Caillat, A. Maquet, B. Carré, F. Lepetit, J.-F. Hergott, T. Ruchon, L. Argenti, R. Taïeb, F. Martín & P. Salières. *Attosecond dynamics through a Fano resonance : Monitoring the birth of a photoelectron*. Science, **354**, 6313, pages 734–738, (2016).
- [Guo 05] C. Guo, R. D. Shah, R. K. Dukor, X. Cao, T. B. Freedman & L. A. Nafie. *Enantiomeric Excess Determination by Fourier Transform Near-Infrared Vibrational Circular Dichroism Spectroscopy : Simulation of Real-Time Process Monitoring*. Applied Spectroscopy, **59**, 9, pages 1114–1124, (2005).
- [Haessler 09] S. Haessler, B. Fabre, J. Higué, J. Caillat, T. Ruchon, P. Breger, B. Carré, E. Constant, A. Maquet, E. Mével, P. Salières, R. Taïeb & Y. Mairesse. *Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen*. Physical Review A, **80**, 1, page 011404, (2009).
- [Handschin 13] C. Handschin. *Spectroscopie EUV résolue temporellement à l'échelle femtoseconde par imagerie de vecteur vitesse et génération d'harmoniques d'ordres élevés*. thesis, Bordeaux 1, (2013).
- [Harth 17] A. Harth, C. Guo, Y.-C. Cheng, A. Losquin, M. Miranda, S. Mikaelsson, C. M. Heyl, O. Prochnow, J. Ahrens, U. Morgner, A. L'Huillier & C. L. Arnold. *Compact 200 kHz HHG source driven by a few-cycle OPCPA*. Journal of Optics, **20**, 1, page 014007, (2017).
- [Hartmann 74] F. Hartmann. Les lasers. Numéro 1565. Presses Universitaires de France-PUF, (1974).

- [Hartmann 19] G. Hartmann, M. Ilchen, P. Schmidt, C. Küstner-Wetekam, C. Ozga, F. Scholz, J. Buck, F. Trinter, J. Viefhaus, A. Ehresmann, M. Schöffler, A. Knie & P. Demekhin. *Recovery of High-Energy Photoelectron Circular Dichroism through Fano Interference*. *Physical Review Letters*, **123**, 4, page 043202, (2019).
- [Hassan 16] M. T. Hassan, T. T. Luu, A. Moulet, O. Raskazovskaya, P. Zhokhov, M. Garg, N. Karpowicz, A. M. Zheltikov, V. Pervak, F. Krausz & E. Goulielmakis. *Optical attosecond pulses and tracking the nonlinear response of bound electrons*. *Nature*, **530**, 7588, pages 66–70, (2016).
- [Henke 93] B. Henke, E. Gullikson & J. Davis. *X-ray interactions : photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92*. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **54**, 2, pages 181–342, (1993).
- [Hentschel 01] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher & F. Krausz. *Attosecond metrology*. *Nature*, **414**, 6863, page 509, (2001).
- [Hergott 02] J.-F. Hergott, M. Kovacev, H. Merdji, C. Hubert, Y. Mairesse, E. Jean, P. Breger, P. Agostini, B. Carré & P. Salières. *Extreme-ultraviolet high-order harmonic pulses in the microjoule range*. *Physical Review A*, **66**, 2, page 021801, (2002).
- [Heuser 16] S. Heuser, A. Jimenez Galan, C. Cirelli, C. Marante, M. Sabbar, R. Boge, M. Lucchini, L. Gallmann, I. Ivanov, A. S. Kheifets, J. M. Dahlström, E. Lindroth, L. Argenti, F. Martín & U. Keller. *Angular dependence of photoemission time delay in helium*. *Physical Review A*, **94**, 6, (2016).
- [Heyl 12] C. M. Heyl, J. Gädde, A. L’Huillier & U. Höfer. *High-order harmonic generation with uJ laser pulses at high repetition rates*. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **45**, 7, page 074020, (2012).
- [Heyl 16] C. M. Heyl, H. Coudert-Alteirac, M. Miranda, M. Louisy, K. Kovacs, V. Tosa, E. Balogh, K. Varjú, A. L’Huillier, A. Couairon & C. L. Arnold. *Scale-invariant nonlinear optics in gases*. *Optica*, **3**, 1, page 75, (2016).
- [Heyl 17] C. M. Heyl, C. L. Arnold, A. Couairon & A. L’Huillier. *Introduction to macroscopic power scaling principles for high-order harmonic generation*. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **50**, 1, page 013001, (2017).
- [Higuet 11] J. Higuet, H. Ruf, N. Thiré, R. Cireasa, E. Constant, E. Cormier, D. Descamps, E. Mével, S. Petit, B. Pons, Y. Mairesse & B. Fabre. *High-order harmonic spectroscopy of the Cooper minimum in argon : experimental and theoretical study*. *Physical Review A*, **83**, 5, page 053401, (2011).
- [Hockett 16] P. Hockett, E. Frumker, D. M. Villeneuve & P. B. Corkum. *Time delay in molecular photoionization*. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **49**, 9, page 095602, (2016).

- [Hockett 17] P. Hockett. *Angle-resolved RABBIT : theory and numerics*, (2017).
- [Holzwarth 74] G. Holzwarth, E. C. Hsu, H. S. Mosher, T. R. Faulkner & A. Moscowitz. *Infrared circular dichroism of carbon-hydrogen and carbon-deuterium stretching modes. Observations*. Journal of the American Chemical Society, **96**, 1, pages 251–252, (1974).
- [Horeau 69] A. Horeau. *Interactions d'enantiomeres en solution ; influence sur le pouvoir rotatoire : Purete optique et purete enantiomerique*. Tetrahedron Letters, **10**, 36, pages 3121–3124, (1969).
- [Horke 17] D. A. Horke, N. Roth, L. Worbs & J. Küpper. *Characterizing gas flow from aerosol particle injectors*. Journal of Applied Physics, **121**, 12, page 123106, (2017).
- [Hädrich 13] S. Hädrich, A. Klenke, A. Hoffmann, T. Eidam, T. Gottschall, J. Rothhardt, J. Limpert & A. Tünnermann. *Nonlinear compression to sub-30-fs, 0.5 mJ pulses at 135 W of average power*. Optics Letters, **38**, 19, pages 3866–3869, (2013).
- [Hädrich 14] S. Hädrich, A. Klenke, J. Rothhardt, M. Krebs, A. Hoffmann, O. Pronin, V. Pervak, J. Limpert & A. Tünnermann. *High photon flux table-top coherent extreme-ultraviolet source*. Nature Photonics, **8**, 10, pages 779–783, (2014).
- [Hädrich 15] S. Hädrich, M. Krebs, A. Hoffmann, A. Klenke, J. Rothhardt, J. Limpert & A. Tünnermann. *Exploring new avenues in high repetition rate table-top coherent extreme ultraviolet sources*. Light : Science & Applications, **4**, 8, page e320, (2015).
- [Hädrich 16] S. Hädrich, M. Kienel, M. Müller, A. Klenke, J. Rothhardt, R. Klas, T. Gottschall, T. Eidam, A. Drozdy, P. Jójárt, Z. Várallyay, E. Cormier, K. Osvay, A. Tünnermann & J. Limpert. *Energetic sub-2-cycle laser with 216 W average power*. Optics Letters, **41**, 18, pages 4332–4335, (2016).
- [Isinger 17] M. Isinger, R. J. Squibb, D. Busto, S. Zhong, A. Harth, D. Kroon, S. Nandi, C. L. Arnold, M. Miranda, J. M. Dahlström, E. Lindroth, R. Feifel, M. Gisselbrecht & A. L'Huillier. *Photoionization in the time and frequency domain*. Science, **358**, 6365, pages 893–896, (2017).
- [Kastner 16] A. Kastner, C. Lux, T. Ring, S. Züllighoven, C. Sarpe, A. Senftleben & T. Baumert. *Enantiomeric Excess Sensitivity to Below One Percent by Using Femtosecond Photoelectron Circular Dichroism*. ChemPhysChem, **17**, 8, pages 1119–1122, (2016).
- [Kastner 17] A. Kastner, T. Ring, B. C. Krüger, G. B. Park, T. Schäfer, A. Senftleben & T. Baumert. *Intermediate state dependence of the photoelectron circular dichroism of fenchone observed via femtosecond resonance-enhanced multiphoton ionization*. The Journal of Chemical Physics, **147**, 1, page 013926, (2017).

- [Keldysh 65] L. V. Keldysh. *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Sov. Phys. JETP, **20**, 5, pages 1307–1314, (1965).
- [Kfir 16] O. Kfir, E. Bordo, G. Ilan Haham, O. Lahav, A. Fleischer & O. Cohen. *In-line production of a bi-circular field for generation of helically polarized high-order harmonics*. Applied Physics Letters, **108**, 21, page 211106, (2016).
- [Kitzler 05] M. Kitzler & M. Lezius. *Spatial Control of Recollision Wave Packets with Attosecond Precision*. Physical Review Letters, **95**, 25, page 253001, (2005).
- [Klas 16] R. Klas, S. Demmler, M. Tschernajew, S. Hädrich, Y. Shamir, A. Tünnemann, J. Rothhardt & J. Limpert. *Table-top milliwatt-class extreme ultraviolet high harmonic light source*. Optica, **3**, 11, page 1167, (2016).
- [Klünder 11] K. Klünder, J. M. Dahlström, M. Gisselbrecht, T. Fordell, M. Swoboda, D. Guénot, P. Johnsson, J. Caillat, J. Mauritsson, A. Maquet, R. Taïeb & A. L’Huillier. *Probing Single-Photon Ionization on the Attosecond Time Scale*. Physical Review Letters, **106**, 14, page 143002, (2011).
- [Kondo 93] K. Kondo, N. Sarukura, K. Sajiki & S. Watanabe. *High-order harmonic generation by ultrashort KrF and Ti :sapphire lasers*. Physical Review A, **47**, 4, pages R2480–R2483, (1993).
- [Lai 13] C.-J. Lai, G. Cirimi, K.-H. Hong, J. Moses, S.-W. Huang, E. Granados, P. Keathley, S. Bhardwaj & F. X. Kärtner. *Wavelength Scaling of High Harmonic Generation Close to the Multiphoton Ionization Regime*. Physical Review Letters, **111**, 7, page 073901, (2013).
- [Lambert 09] G. Lambert, J. Gautier, C. P. Hauri, P. Zeitoun, C. Valentin, T. Marchenko, F. Tissandier, J. P. Goddet, M. Ribiere, G. Rey, M. Fajardo & S. Sebban. *An optimized kHz two-colour high harmonic source for seeding free-electron lasers and plasma-based soft x-ray lasers*. New Journal of Physics, **11**, 8, page 083033, (2009).
- [Lavenu 17] L. Lavenu, M. Natile, F. Guichard, Y. Zaouter, M. Hanna, E. Mottay & P. Georges. *High-energy few-cycle Yb-doped fiber amplifier source based on a single nonlinear compression stage*. Optics Express, **25**, 7, page 7530, (2017).
- [Lavenu 18] L. Lavenu, M. Natile, F. Guichard, Y. Zaouter, X. Delen, M. Hanna, E. Mottay & P. Georges. *Nonlinear pulse compression based on a gas-filled multipass cell*. Optics Letters, **43**, 10, page 2252, (2018).
- [Lee 11] J. Lee, D. R. Carlson & R. J. Jones. *Optimizing intracavity high harmonic generation for XUV fs frequency combs*. Optics Express, **19**, 23, pages 23315–23326, (2011).
- [Lehmann 13] C. S. Lehmann, N. B. Ram, I. Powis & M. H. M. Janssen. *Imaging photoelectron circular dichroism of chiral molecules by femtosecond multiphoton coincidence detection*. The Journal of Chemical Physics, **139**, 23, page 234307, (2013).

- [Lewenstein 94] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L’huillier & P. B. Corkum. *Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields*. Physical Review A, **49**, 3, page 2117, (1994).
- [Li 17] J. Li, X. Ren, Y. Yin, K. Zhao, A. Chew, Y. Cheng, E. Cunningham, Y. Wang, S. Hu, Y. Wu, M. Chini & Z. Chang. *53-attosecond X-ray pulses reach the carbon K-edge*. Nature Communications, **8**, 1, pages 1–5, (2017).
- [Lindner 03] F. Lindner, W. Stremme, M. G. Schätzel, F. Grasbon, G. G. Paulus, H. Walther, R. Hartmann & L. Strüder. *High-order harmonic generation at a repetition rate of 100 kHz*. Physical Review A, **68**, 1, page 013814, (2003).
- [Lipkin 64] D. M. Lipkin. *Existence of a New Conservation Law in Electromagnetic Theory*. Journal of Mathematical Physics, **5**, 5, pages 696–700, (1964).
- [Lux 12] C. Lux, M. Wollenhaupt, T. Bolze, Q. Liang, J. Köhler, C. Sarpe & T. Baumert. *Circular Dichroism in the Photoelectron Angular Distributions of Camphor and Fenchone from Multiphoton Ionization with Femtosecond Laser Pulses*. Angewandte Chemie International Edition, **51**, 20, pages 5001–5005, (2012).
- [Lux 15] C. Lux, M. Wollenhaupt, C. Sarpe & T. Baumert. *Photoelectron Circular Dichroism of Bicyclic Ketones from Multiphoton Ionization with Femtosecond Laser Pulses*. ChemPhysChem, **16**, 1, pages 115–137, (2015).
- [Lyngå 99] C. Lyngå, M. B. Gaarde, C. Delfin, M. Bellini, T. W. Hänsch, A. L’Huillier & C.-G. Wahlström. *Temporal coherence of high-order harmonics*. Physical Review A, **60**, 6, pages 4823–4830, (1999).
- [L’Huillier 93] A. L’Huillier, M. Lewenstein, P. Salières, P. Balcou, M. Y. Ivanov, J. Larson & C. G. Wahlström. *High-order Harmonic-generation cutoff*. Physical Review A, **48**, 5, pages R3433–R3436, (1993).
- [Macklin 93] J. J. Macklin, J. D. Kmetec & C. L. Gordon. *High-order harmonic generation using intense femtosecond pulses*. Physical Review Letters, **70**, 6, pages 766–769, (1993).
- [Mairesse 03] Y. Mairesse, A. d. Bohan, L. J. Frasinski, H. Merdji, L. C. Dinu, P. Monchicourt, P. Breger, M. Kovačev, R. Taïeb, B. Carré, H. G. Muller, P. Agostini & P. Salières. *Attosecond Synchronization of High-Harmonic Soft X-rays*. Science, **302**, 5650, pages 1540–1543, (2003).
- [Malka 00] V. Malka, , C. Coulaud, , J. P. Geindre, , and, V. Lopez, Z. Najmudin, D. Neely & F. Amiranoff. *Characterization of neutral density profile in a wide range of pressure of cylindrical pulsed gas jets*. Review of Scientific Instruments, **71**, 6, pages 2329–2333, (2000).
- [Mancuso 15] C. A. Mancuso, D. D. Hickstein, P. Grychtol, R. Knut, O. Kfir, X.-M. Tong, F. Dollar, D. Zusin, M. Gopalakrishnan, C. Gentry, E. Turgut, J. L. Ellis, M.-C. Chen, A. Fleischer, O. Cohen, H. C. Kapteyn & M. M. Murnane.

- Strong-field ionization with two-color circularly polarized laser fields.* Physical Review A, **91**, 3, page 031402, (2015).
- [Manschwetus 16] B. Manschwetus, L. Rading, F. Campi, S. Maclot, H. Coudert-Alteirac, J. Lahl, H. Wikmark, P. Rudawski, C. M. Heyl, B. Farkas, T. Mohamed, A. L'Huillier & P. Johnsson. *Two-photon double ionization of neon using an intense attosecond pulse train.* Physical Review A, **93**, 6, page 061402, (2016).
- [Marcatili 64] E. a. J. Marcatili & R. A. Schmeltzer. *Hollow Metallic and Dielectric Waveguides for Long Distance Optical Transmission and Lasers.* Bell System Technical Journal, **43**, 4, pages 1783–1809, (1964).
- [Marceau 17] C. Marceau, T. J. Hammond, A. Y. Naumov, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Wavelength scaling of high harmonic generation for 267 nm, 400 nm and 800 nm driving laser pulses.* Journal of Physics Communications, **1**, 1, page 015009, (2017).
- [Marcellus 11] P. d. Marcellus, C. Meinert, M. Nuevo, J.-J. Filippi, G. Danger, D. Deboffe, L. Nahon, L. L. S. d\textquotesingleHendecourt & U. J. Meierhenrich. *Non-racemic amino acid production by ultraviolet irradiation of achiral interstellar ice analogs with circularly polarized light.* The Astrophysical Journal, **727**, 2, page L27, (2011).
- [McPherson 87] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer & C. K. Rhodes. *Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases.* JOSA B, **4**, 4, pages 595–601, (1987).
- [Meinert 10] C. Meinert, J.-J. Filippi, L. Nahon, S. V. Hoffmann, L. D'Hendecourt, P. De Marcellus, J. H. Bredehöft, W. H.-P. Thiemann & U. J. Meierhenrich. *Photochirogenesis : Photochemical Models on the Origin of Biomolecular Homochirality.* Symmetry, **2**, 2, pages 1055–1080, (2010).
- [Miles 17] J. Miles, D. Fernandes, A. Young, C. Bond, S. Crane, O. Ghafur, D. Townsend, J. Sá & J. Greenwood. *A new technique for probing chirality via photoelectron circular dichroism.* Analytica Chimica Acta, **984**, pages 134–139, (2017).
- [Milošević 00] D. B. Milošević & W. Becker. *Attosecond pulse trains with unusual nonlinear polarization.* Physical Review A, **62**, 1, page 011403, (2000).
- [Milošević 15] D. B. Milošević. *Circularly polarized high harmonics generated by a bicircular field from inert atomic gases in the sp^s state : A tool for exploring chirality-sensitive processes.* Physical Review A, **92**, 4, page 043827, (2015).
- [Misawa 16] K. Misawa. *Applications of polarization-shaped femtosecond laser pulses.* Advances in Physics : X, **1**, 4, pages 544–569, (2016).
- [Mower 18] M. P. Mower & D. G. Blackmond. *In-Situ Monitoring of Enantiomeric Excess During a Catalytic Kinetic Resolution.* ACS Catalysis, **8**, 7, pages 5977–5982, (2018).

- [Månsson 14] E. P. Månsson, D. Guénot, C. L. Arnold, D. Kroon, S. Kasper, J. M. Dahlström, E. Lindroth, A. S. Kheifets, A. L’Huillier, S. L. Sorensen & M. Gisselbrecht. *Double ionization probed on the attosecond timescale*. *Nature Physics*, **10**, 3, pages 207–211, (2014).
- [Müller 18] A. D. Müller, A. N. Artemyev & P. V. Demekhin. *Photoelectron circular dichroism in the multiphoton ionization by short laser pulses. II. Three- and four-photon ionization of fenchone and camphor*. *The Journal of Chemical Physics*, **148**, 21, page 214307, (2018).
- [Nafie 76] L. A. Nafie, T. A. Keiderling & P. J. Stephens. *Vibrational circular dichroism*. *Journal of the American Chemical Society*, **98**, 10, pages 2715–2723, (1976).
- [Nafie 97] L. A. Nafie. *Infrared and raman vibrational optical activity : theoretical and experimental aspects*. *Annual Review of Physical Chemistry*, **48**, 1, pages 357–386, (1997).
- [Nahon 06] L. Nahon, G. A. Garcia, C. J. Harding, E. Mikajlo & I. Powis. *Determination of chiral asymmetries in the valence photoionization of camphor enantiomers by photoelectron imaging using tunable circularly polarized light*. *The Journal of Chemical Physics*, **125**, 11, page 114309, (2006).
- [Nahon 10] L. Nahon, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, S. Daly & I. Powis. *Effects of dimerization on the photoelectron angular distribution parameters from chiral camphor enantiomers obtained with circularly polarized vacuum-ultraviolet radiation*. *Physical Review A*, **82**, 3, (2010).
- [Nahon 16] L. Nahon, L. Nag, G. A. Garcia, I. Myrgorodska, U. Meierhenrich, S. Beaulieu, V. Wanie, V. Blanchet, R. Géneaux & I. Powis. *Determination of accurate electron chiral asymmetries in fenchone and camphor in the VUV range : sensitivity to isomerism and enantiomeric purity*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 18, pages 12696–12706, (2016).
- [Neufeld 18] O. Neufeld & O. Cohen. *Optical Chirality in Nonlinear Optics : Application to High Harmonic Generation*. *Physical Review Letters*, **120**, 13, page 133206, (2018).
- [Neufeld 19] O. Neufeld, D. Ayuso, P. Decleva, M. Y. Ivanov, O. Smirnova & O. Cohen. *Ultrasensitive Chiral Spectroscopy by Dynamical Symmetry Breaking in High Harmonic Generation*. *Physical Review X*, **9**, 3, page 031002, (2019).
- [Nisoli 96] M. Nisoli, S. De Silvestri & O. Svelto. *Generation of high energy 10 fs pulses by a new pulse compression technique*. *Applied Physics Letters*, **68**, 20, pages 2793–2795, (1996).
- [Nisoli 97] M. Nisoli, S. D. Silvestri, O. Svelto, R. Szipöcs, K. Ferencz, C. Spielmann, S. Sartania & F. Krausz. *Compression of high-energy laser pulses below 5 fs*. *Optics Letters*, **22**, 8, pages 522–524, (1997).

- [Ott 13] C. Ott, A. Kaldun, P. Raith, K. Meyer, M. Laux, J. Evers, C. H. Keitel, C. H. Greene & T. Pfeifer. *Lorentz Meets Fano in Spectral Line Shapes : A Universal Phase and Its Laser Control*. *Science*, **340**, 6133, pages 716–720, (2013).
- [Ozawa 15] A. Ozawa, Z. Zhao, M. Kuwata-Gonokami & Y. Kobayashi. *High average power coherent vuv generation at 10 MHz repetition frequency by intracavity high harmonic generation*. *Optics Express*, **23**, 12, page 15107, (2015).
- [Patterson 13a] D. Patterson & J. M. Doyle. *Sensitive Chiral Analysis via Microwave Three-Wave Mixing*. *Physical Review Letters*, **111**, 2, (2013).
- [Patterson 13b] D. Patterson, M. Schnell & J. M. Doyle. *Enantiomer-specific detection of chiral molecules via microwave spectroscopy*. *Nature*, **497**, 7450, pages 475–477, (2013).
- [Patterson 14] D. Patterson & M. Schnell. *New studies on molecular chirality in the gas phase : enantiomer differentiation and determination of enantiomeric excess*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 23, pages 11114–11123, (2014).
- [Paul 01] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, H. G. Muller & P. Agostini. *Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation*. *Science*, **292**, 5522, pages 1689–1692, (2001).
- [Paul 06] A. Paul, E. Gibson, X. Zhang, A. Lytle, T. Popmintchev, X. Zhou, M. Murnane, I. Christov & H. Kapteyn. *Phase-Matching Techniques for Coherent Soft X-Ray Generation*. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **42**, 1, pages 14–26, (2006).
- [Paulus 94] G. G. Paulus, W. Becker, W. Nicklich & H. Walther. *Rescattering effects in above-threshold ionization : a classical model*. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **27**, 21, pages L703–L708, (1994).
- [Pedatzur 15] O. Pedatzur, G. Orenstein, V. Serbinenko, H. Soifer, B. D. Bruner, A. J. Uzan, D. S. Brambila, A. G. Harvey, L. Torlina, F. Morales, O. Smirnova & N. Dudovich. *Attosecond tunnelling interferometry*. *Nature Physics*, **11**, 10, pages 815–819, (2015).
- [Perelomov 66] A. M. Perelomov, V. S. Popov & M. V. Terentev. *Ionization of atoms in an alternating electric field*. page 11, (1966).
- [Piancastelli 99] M. N. Piancastelli. *The neverending story of shape resonances*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **100**, 1, pages 167–190, (1999).
- [Popmintchev 09] T. Popmintchev, M.-C. Chen, A. Bahabad, M. Gerrity, P. Sidorenko, O. Cohen, I. P. Christov, M. M. Murnane & H. C. Kapteyn. *Phase matching of high harmonic generation in the soft and hard X-ray regions of the spectrum*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **106**, 26, pages 10516–10521, (2009).

- [Popmintchev 12] T. Popmintchev, M.-C. Chen, D. Popmintchev, P. Arpin, S. Brown, S. Ali-sauskas, G. Andriukaitis, T. Balciunas, O. D. Mucke, A. Pugzlys, A. Baltuska, B. Shim, S. E. Schrauth, A. Gaeta, C. Hernandez-Garcia, L. Plaja, A. Becker, A. Jaron-Becker, M. M. Murnane & H. C. Kapteyn. *Bright Coherent Ultrahigh Harmonics in the keV X-ray Regime from Mid-Infrared Femtosecond Lasers*. *Science*, **336**, 6086, pages 1287–1291, (2012).
- [Popmintchev 15] D. Popmintchev, C. Hernández-García, F. Dollar, C. Mancuso, J. A. Pérez-Hernández, M.-C. Chen, A. Hankla, X. Gao, B. Shim, A. L. Gaeta, M. Tarazkar, D. A. Romanov, R. J. Levis, J. A. Gaffney, M. Foord, S. B. Libby, A. Jaron-Becker, A. Becker, L. Plaja, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn & T. Popmintchev. *Ultraviolet surprise : efficient soft x-ray high-harmonic generation in multiply ionized plasmas*. *Science*, **350**, 6265, pages 1225–1231, (2015).
- [Porat 18] G. Porat, C. M. Heyl, S. B. Schoun, C. Benko, N. Dörre, K. L. Corwin & J. Ye. *Phase-matched extreme-ultraviolet frequency-comb generation*. *Nature Photonics*, **12**, 7, pages 387–391, (2018).
- [Powis 14] I. Powis. *Communication : The influence of vibrational parity in chiral photoionization dynamics*. *The Journal of Chemical Physics*, **140**, 11, page 111103, (2014).
- [Pupeza 13] I. Pupeza, S. Holzberger, T. Eidam, H. Carstens, D. Esser, J. Weitenberg, P. Rußbüldt, J. Rauschenberger, J. Limpert, T. Udem, A. Tünnermann, T. W. Hänsch, A. Apolonski, F. Krausz & E. Fill. *Compact high-repetition-rate source of coherent 100 eV radiation*. *Nature Photonics*, **7**, 8, pages 608–612, (2013).
- [Puppini 19] M. Puppini, Y. Deng, C. W. Nicholson, J. Feldl, N. B. M. Schröter, H. Vita, P. S. Kirchmann, C. Monney, L. Rettig, M. Wolf & R. Ernstorfer. *Time- and angle-resolved photoemission spectroscopy of solids in the extreme ultraviolet at 500 kHz repetition rate*. *Review of Scientific Instruments*, **90**, 2, page 023104, (2019).
- [Rafiee Fanood 16] M. M. Rafiee Fanood, M. H. M. Janssen & I. Powis. *Wavelength dependent photoelectron circular dichroism of limonene studied by femtosecond multiphoton laser ionization and electron-ion coincidence imaging*. *The Journal of Chemical Physics*, **145**, 12, page 124320, (2016).
- [Rafiee-Fanood 18] M. M. Rafiee-Fanood, H. Ganjitarbar, G. A. Garcia, L. Nahon, S. Turchini & I. Powis. *Intense Vibronic Modulation of the Chiral Photoelectron Angular Distribution Generated by Photoionization of Limonene Enantiomers with Circularly Polarized Synchrotron Radiation*. *ChemPhysChem*, **19**, 8, pages 921–933, (2018).
- [Ritchie 76] B. Ritchie. *Theory of the angular distribution of photoelectrons ejected from optically active molecules and molecular negative ions*. *Physical Review A*, **13**, 4, pages 1411–1415, (1976).

- [Rivera 10] C. A. Rivera, S. E. Bradforth & G. Tempea. *Gires-Tournois interferometer type negative dispersion mirrors for deep ultraviolet pulse compression*. Optics Express, **18**, 18, page 18615, (2010).
- [Rothhardt 14a] J. Rothhardt, S. Hädrich, A. Klenke, S. Demmler, A. Hoffmann, T. Gottschall, T. Eidam, M. Krebs, J. Limpert & A. Tünnermann. *53 W average power few-cycle fiber laser system generating soft x rays up to the water window*. Optics Letters, **39**, 17, pages 5224–5227, (2014).
- [Rothhardt 14b] J. Rothhardt, M. Krebs, S. Hädrich, S. Demmler, J. Limpert & A. Tünnermann. *Absorption-limited and phase-matched high harmonic generation in the tight focusing regime*. New Journal of Physics, **16**, 3, page 033022, (2014).
- [Rothhardt 16] J. Rothhardt, S. Hädrich, Y. Shamir, M. Tschernajew, R. Klas, A. Hoffmann, G. K. Tadesse, A. Klenke, T. Gottschall, T. Eidam, J. Limpert, A. Tünnermann, R. Boll, C. Bomme, H. Dachraoui, B. Erk, M. Di Fraia, D. A. Horke, T. Kierspel, T. Mullins, A. Przystawik, E. Savelyev, J. Wiese, T. Laarmann, J. Küpper & D. Rolles. *High-repetition-rate and high-photon-flux 70 eV high-harmonic source for coincidence ion imaging of gas-phase molecules*. Optics Express, **24**, 16, page 18133, (2016).
- [Rozen 19] S. Rozen, A. Comby, E. Bloch, S. Beauvarlet, D. Descamps, B. Fabre, S. Petit, V. Blanchet, B. Pons, N. Dudovich & Y. Mairesse. *Controlling Subcycle Optical Chirality in the Photoionization of Chiral Molecules*. Physical Review X, **9**, 3, page 031004, (2019).
- [Salières 99] P. Salières, A. L’Huillier, P. Antoine & M. Lewenstein. *Study of The Spatial and Temporal Coherence of High-Order Harmonics*. In B. Bederson & H. Walther, editeurs, Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics, volume 41, pages 83–142. Academic Press, (1999).
- [Salières 01] P. Salières, B. Carré, L. L. Déroff, F. Grasbon, G. G. Paulus, H. Walther, R. Kopold, W. Becker, D. B. Milošević, A. Sanpera & M. Lewenstein. *Feynman’s Path-Integral Approach for Intense-Laser-Atom Interactions*. Science, **292**, 5518, pages 902–905, (2001).
- [Salzman 97] W. R. Salzman. *Circular dichroism at microwave frequencies : Calculated rotational strengths of selected transitions for some oxirane derivatives*. The Journal of Chemical Physics, **107**, 7, pages 2175–2179, (1997).
- [Sansone 06] G. Sansone, E. Benedetti, F. Calegari, C. Vozzi, L. Avaldi, R. Flammini, L. Poletto, P. Villoresi, C. Altucci, R. Velotta, S. Stagira, S. D. Silvestri & M. Nisoli. *Isolated Single-Cycle Attosecond Pulses*. Science, **314**, 5798, pages 443–446, (2006).
- [Schultze 10] M. Schultze, M. Fieß, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A. L. Cavalieri, Y. Komninos, T. Mercouris, C. A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A. M. Azzeer, R. Ernstorfer,

- R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz & V. S. Yakovlev. *Delay in Photoemission*. *Science*, **328**, 5986, pages 1658–1662, (2010).
- [Seres 05] J. Seres, E. Seres, A. J. Verhoef, G. Tempea, C. Streli, P. Wobrauschek, V. Yakovlev, A. Scrinzi, C. Spielmann & F. Krausz. *Source of coherent kiloelectronvolt X-rays*. *Nature*, **433**, 7026, page 596, (2005).
- [Shapiro 03] M. Shapiro & P. Brumer. *Coherent control of molecular dynamics*. *Reports on Progress in Physics*, **66**, 6, page 859, (2003).
- [Shiner 09] A. D. Shiner, C. Trallero-Herrero, N. Kajumba, H.-C. Bandulet, D. Comtois, F. Légaré, M. Giguère, J.-C. Kieffer, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Wavelength scaling of high harmonic generation efficiency*. *Physical Review Letters*, **103**, 7, page 073902, (2009).
- [Shubert 14] V. A. Shubert, D. Schmitz, D. Patterson, J. M. Doyle & M. Schnell. *Identifying Enantiomers in Mixtures of Chiral Molecules with Broadband Microwave Spectroscopy*. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 4, pages 1152–1155, (2014).
- [Smith 19] A. V. Smith. *SNLO nonlinear optics code available from A. V. Smith, AS-Photonics, Albuquerque, NM*, (2019).
- [Sola 06] I. J. Sola, E. Mével, L. Elouga, E. Constant, V. Strelkov, L. Poletto, P. Villoresi, E. Benedetti, J.-P. Caumes, S. Stagira, C. Vozzi, G. Sansone & M. Nisoli. *Controlling attosecond electron dynamics by phase-stabilized polarization gating*. *Nature Physics*, **2**, 5, pages 319–322, (2006).
- [Strelkov 04] V. Strelkov, A. Zair, O. Tcherbakoff, R. López-Martens, E. Cormier, E. Mével & E. Constant. *Generation of attosecond pulses with ellipticity-modulated fundamental*. *Applied Physics B*, **78**, 7, pages 879–884, (2004).
- [Takahashi 02] E. Takahashi, Y. Nabekawa & K. Midorikawa. *Generation of 10- μ J coherent extreme-ultraviolet light by use of high-order harmonics*. *Optics Letters*, **27**, 21, pages 1920–1922, (2002).
- [Takahashi 13] E. J. Takahashi, P. Lan, O. D. Mücke, Y. Nabekawa & K. Midorikawa. *Attosecond nonlinear optics using gigawatt-scale isolated attosecond pulses*. *Nature Communications*, **4**, page 2691, (2013).
- [Tang 10] Y. Tang & A. E. Cohen. *Optical Chirality and Its Interaction with Matter*. *Physical Review Letters*, **104**, 16, page 163901, (2010).
- [Tang 11] Y. Tang & A. E. Cohen. *Enhanced Enantioselectivity in Excitation of Chiral Molecules by Superchiral Light*. *Science*, **332**, 6027, pages 333–336, (2011).
- [Tate 07] J. Tate, T. Augustine, H. G. Muller, P. Salières, P. Agostini & L. F. DiMauro. *Scaling of Wave-Packet Dynamics in an Intense Midinfrared Field*. *Physical Review Letters*, **98**, 1, page 013901, (2007).
- [Tcherbakoff 03] O. Tcherbakoff, E. Mével, D. Descamps, J. Plumridge & E. Constant. *Time-gated high-order harmonic generation*. *Physical Review A*, **68**, 4, page 043804, (2003).

- [Terschlüsen 14] J. A. Terschlüsen, M. Agåker, M. Svanqvist, S. Plogmaker, J. Nordgren, J. E. Rubensson, H. Siegbahn & J. Söderström. *Measuring the temporal coherence of a high harmonic generation setup employing a Fourier transform spectrometer for the VUV/XUV*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, **768**, pages 84–88, (2014).
- [Tia 17] M. Tia, M. Pitzer, G. Kastirke, J. Gatzke, H.-K. Kim, F. Trinter, J. Rist, A. Hartung, D. Trabert, J. Siebert, K. Henrichs, J. Becht, S. Zeller, H. Gassert, F. Wiegandt, R. Wallauer, A. Kuhlins, C. Schober, T. Bauer, N. Wechselberger, P. Burzynski, J. Neff, M. Weller, D. Metz, M. Kircher, M. Waitz, J. B. Williams, L. P. H. Schmidt, A. D. Müller, A. Knie, A. Hans, L. Ben Ltaief, A. Ehresmann, R. Berger, H. Fukuzawa, K. Ueda, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, T. Jahnke, P. V. Demekhin & M. Schöffler. *Observation of Enhanced Chiral Asymmetries in the Inner-Shell Photoionization of Uniaxially Oriented Methyloxirane Enantiomers*. The Journal of Physical Chemistry Letters, **8**, 13, pages 2780–2786, (2017).
- [Torlina 15] L. Torlina, F. Morales, J. Kaushal, I. Ivanov, A. Kheifets, A. Zielinski, A. Scrinzi, H. G. Muller, S. Sukiasyan, M. Ivanov & O. Smirnova. *Interpreting attoclock measurements of tunnelling times*. Nature Physics, **11**, 6, pages 503–508, (2015).
- [Turchini 04] S. Turchini, N. Zema, G. Contini, G. Alberti, M. Alagia, S. Stranges, G. Fronzoni, M. Stener, P. Decleva & T. Prosperi. *Circular dichroism in photoelectron spectroscopy of free chiral molecules : Experiment and theory on methyloxirane*. Physical Review A, **70**, 1, page 014502, (2004).
- [Turchini 13] S. Turchini, D. Catone, N. Zema, G. Contini, T. Prosperi, P. Decleva, M. Stener, F. Rondino, S. Piccirillo, K. C. Prince & M. Speranza. *Conformational Sensitivity in Photoelectron Circular Dichroism of 3-Methylcyclopentanone*. ChemPhysChem, **14**, 8, pages 1723–1732, (2013).
- [Varjú 05] K. Varjú, Y. Mairesse, B. Carré, M. B. Gaarde, P. Johnsson, S. Kazamias, R. López-Martens, J. Mauritsson, K. J. Schafer, P. Balcou, A. L’huillier & P. Salières. *Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses*. Journal of Modern Optics, **52**, 2-3, pages 379–394, (2005).
- [Vernaleken 11] A. Vernaleken, J. Weitenberg, T. Sartorius, P. Russbueldt, W. Schneider, S. L. Stebbings, M. F. Kling, P. Hommelhoff, H.-D. Hoffmann, R. Poprawe, F. Krausz, T. W. Hänsch & T. Udem. *Single-pass high-harmonic generation at 20.8 MHz repetition rate*. Optics Letters, **36**, 17, pages 3428–3430, (2011).
- [Wahlström 93] C.-G. Wahlström, J. Larsson, A. Persson, T. Starczewski, S. Svanberg, P. Salières, P. Balcou & A. L’Huillier. *High-order harmonic generation in rare gases with an intense short-pulse laser*. Physical Review A, **48**, 6, page 4709, (1993).

- [Wang 15] H. Wang, Y. Xu, S. Ulonska, J. S. Robinson, P. Ranitovic & R. A. Kaindl. *Bright high-repetition-rate source of narrowband extreme-ultraviolet harmonics beyond 22 eV*. Nature Communications, **6**, page 7459, (2015).
- [Willner 11] A. Willner, F. Tavella, M. Yeung, T. Dzelzainis, C. Kamperidis, M. Bakarezos, D. Adams, M. Schulz, R. Riedel, M. C. Hoffmann, W. Hu, J. Rossbach, M. Drescher, N. A. Papadogiannis, M. Tatarakis, B. Dromey & M. Zepf. *Coherent Control of High Harmonic Generation via Dual-Gas Multijet Arrays*. Physical Review Letters, **107**, 17, page 175002, (2011).
- [Wollenhaupt 09] M. Wollenhaupt, M. Krug, J. Köhler, T. Bayer, C. Sarpe-Tudoran & T. Baumert. *Three-dimensional tomographic reconstruction of ultrashort free electron wave packets*. Applied Physics B, **95**, 4, pages 647–651, (2009).
- [Xu 96] L. Xu, C. Spielmann, A. Poppe, T. Brabec, F. Krausz & T. W. Hänsch. *Route to phase control of ultrashort light pulses*. Optics Letters, **21**, 24, pages 2008–2010, (1996).
- [Yudin 01] G. L. Yudin & M. Y. Ivanov. *Nonadiabatic tunnel ionization : looking inside a laser cycle*. Physical Review A, **64**, 1, page 013409, (2001).
- [Zehnacker 08] A. Zehnacker & M. A. Suhm. *Chirality Recognition between Neutral Molecules in the Gas Phase*. Angewandte Chemie International Edition, **47**, 37, pages 6970–6992, (2008).
- [Zewail 00] A. H. Zewail. *Femtochemistry : Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*. The Journal of Physical Chemistry A, **104**, 24, pages 5660–5694, (2000).
- [Zipp 14] L. J. Zipp, A. Natan & P. H. Bucksbaum. *Probing electron delays in above-threshold ionization*. Optica, **1**, 6, pages 361–364, (2014).

Dynamiques ultrarapides de molécules chirales en phase gazeuse

Résumé : La chiralité est une propriété géométrique caractérisant les objets qui ne sont pas superposables à leur image dans un miroir. Nos mains en sont un exemple emblématique, puisqu'elles existent sous deux formes différentes, droite et gauche. Si la chiralité s'observe à toutes les échelles de l'univers, elle joue un rôle particulièrement important en chimie. Une molécule chirale et son image miroir peuvent réagir différemment avec leur environnement et avoir des actions thérapeutiques ou toxiques. Ces effets ont évidemment d'immenses répercussions sur le règne animal et végétal. Il apparaît alors clairement qu'il est essentiel d'étudier précisément les dynamiques des réactions chimiques chirales.

Dans cette thèse, nous avons étudié les dynamiques ultrarapides de molécules chirales par des sources lasers de durée femtoseconde (10^{-15} s). La chiralité moléculaire étant généralement difficile à détecter, nous avons ici utilisé une technique récente, le dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD) qui permet de générer un signal chiral très important. Nous avons ainsi observé des dynamiques moléculaires ultrarapides jusqu'à l'échelle attoseconde (10^{-18} s), et mis en avant des dynamiques de relaxation et d'ionisation encore jamais observées.

Parallèlement à ces études résolues en temps, nous avons développé plusieurs expériences employant une nouvelle source laser Yb fibrée à haute cadence et grande puissance moyenne. Nous avons développé une nouvelle méthode, par extension du PECD, qui nous a permis de mesurer la composition d'échantillons chiraux rapidement avec une grande précision. Enfin, nous avons développé une ligne de lumière XUV ultrabrève de très haute brillance (~ 2 mW). Cette source, couplée à un détecteur de photoélectrons et photoions en coïncidence, servira à étudier les mécanismes de reconnaissance chirale.

Mots-clés : Chiralité - Lasers - Dynamiques ultrarapides - Génération d'harmoniques d'ordres élevées - Femtoseconde - Attoseconde

Ultrafast dynamics of chiral molecules in the gas phase

Abstract : Chirality is a geometric property that characterizes objects that cannot be superposed on their mirror image. Our hands are an emblematic example of this, since they exist in two different forms, right and left. While chirality is observed at all scales in the universe, it plays a particularly important role in chemistry. A chiral molecule and its mirror image can react differently with their environment and have therapeutic or toxic actions. These effects obviously have immense repercussions on the animal and plant kingdom. It then becomes clear that it is essential to study precisely the dynamics of chiral chemical reactions.

In this thesis, we studied the ultrafast dynamics of chiral molecules by laser sources of femtosecond duration (10^{-15} s). Molecular chirality is generally difficult to detect, so we have used a recent technique, circular photoelectron dichroism (PECD), to generate a very important chiral signal. We have thus observed ultrafast molecular dynamics at the attosecond scale (10^{-18} s), and highlighted relaxation and ionization dynamics never observed before.

In parallel to these time-resolved studies, we have developed several experiments using a new high repetition rate, high power Yb fiber laser. We have developed a new method, by extending the PECD, that has allowed us to measure the composition of chiral samples quickly and accurately. Finally, we have developed an ultra-short XUV beamline with very high brightness (~ 2 mW). This source, coupled with a photoelectron and photoion coincidence detector, will be used to study chiral recognition mechanisms.

Key-words : Chirality - Lasers - Ultrafast dynamics - High order harmonic generation - Femtosecond - Attosecond