
Table des matières

INTRODUCTION	3
0.1 Découverte de la chiralité	3
0.2 Méthodes de discrimination des enantiomères	4
0.3 Le dichroïsme circulaire de photoélectrons : PECD	5
0.4 Universalité du PECD	8
0.4.1 Régime d'ionisation à un photon et PECD	8
0.4.2 Régime multiphotonique et PECD	11
0.4.3 Régime de champ fort et PECD	12
0.5 Structuration de la Thèse	14
1 Détails expérimentaux et méthodes	19
1.1 Source laser	20
1.1.1 Le système laser BlastBeat	20
1.1.2 Stabilité de la source	21
1.1.3 Objectif synchronisation des deux sources	23
1.1.3.1 Corrélation croisée simple et encodage spatial	24
1.1.3.2 Le BOC : Corrélation croisée balancée	28
1.1.4 Devenir du faisceau entre la stabilisation et l'expérience	30
1.2 La détection et l'imagerie de photoélectrons	32
1.2.1 Le spectromètre imageur de vecteur vitesse : VMI	32
1.2.1.1 La cible	33
1.2.1.2 Le spectromètre	33
1.2.1.3 Le détecteur	35
1.2.1.4 Configurations	35
1.2.2 L'inversion pBasex	38
1.2.2.1 Historique et principe	38
1.2.2.2 Exemple de décomposition en polynômes de Legendre :	40
1.2.3 La tomographie	42
1.2.4 COLTRIMS	44
1.2.4.1 Principe	44
1.2.4.2 Régime de coïncidence	45
1.2.4.3 Description du COLTRIMS	46
2 MANGO PEELD - Investigation des états intermédiaires résonants et extension du dichroïsme circulaire de photoélectrons	49
2.1 Contextualisation : REMPI et anisotropie d'excitation	51

2.1.1	PECD en régime multiphotonique résonant	51
2.1.2	Anisotropie d'excitation	53
2.1.3	Excitation à deux photons	54
2.2	État de l'art sur la spectroscopie de la fenchone et son PECD	55
2.2.1	Pulm et al. 1997 : CD d'absorption et calculs DFT/SCI	55
2.2.2	Kastner et al., 2017-2020 : fs-REMPI PECD et haute résolution ns-REMPI	56
2.2.3	Singh et al. 2020 : ps-REMPI et calculs TDDFT	58
2.2.4	Récapitulatif et intérêt	59
2.3	Montage et analyse	60
2.3.1	Le Mango	60
2.3.2	Détails expérimentaux	61
2.3.3	Le PEELD	63
	2.3.3.1 Caractéristiques techniques de l'imagerie	63
	2.3.3.2 Analyse des données expérimentales	65
2.4	Calculs théoriques	67
2.5	Comparaison du PECD et du PEELD : vers un enrichissement spectroscopique .	69
2.5.1	Balayage de la longueur d'onde et étude des résonances des états intermédiaires	72
	2.5.1.1 Polarisation circulaire	72
	2.5.1.2 Polarisation elliptique	74
	2.5.1.3 PECD et PEELD intégré	74
2.6	Étude détaillée des transitions en longueur d'onde	76
2.6.1	Transition entre excitation de l'état de Rydberg 3s seul et des états de Rydberg 3s-3p	77
2.6.2	Apparition des états 3d au seuil	81
2.6.3	Excitation au delà du seuil des états 3d	81
2.7	Ouverture du PEELD à la spectroscopie femtoseconde	85
2.8	Conclusion	85
3	Dichroïsme elliptique de photoélectrons rétrodiffusés dans un régime de champ fort	89
3.1	État de l'art et motivation	90
3.1.1	L'ionisation en champ fort	90
3.1.2	Le PECD en régime de champ fort	93
	3.1.2.1 Nos attentes	93
	3.1.2.2 Caractérisation du régime de champ fort : le paramètre de Keldysh	93
	3.1.2.3 Premières mesures de PECD en champ fort	94
	3.1.3 Les électrons rétrodiffusés, quel intérêt pour le PECD ?	96
3.2	Détails expérimentaux et analyse : Le retour du PEELD	97
3.2.1	Contrôle des polarisations	97
3.2.2	Type de signal et analyse	100

3.3	Résultats expérimentaux	104
3.3.1	Calibration et énergie de photoélectrons rétrodiffusés	104
3.3.2	Premiers signaux chiraux	105
3.3.3	Tentatives d'optimisation de l'imagerie	109
3.3.4	Des ailes de papillon dans la fenchone	112
3.3.5	Rétrodiffusion chirale dans différents composés	115
3.3.6	Distribution 3D et plan de polarisation	117
3.4	Conclusion et perspectives	119
4	L'ESCARGOT et l'expression de la chiralité instantanée en champ fort	123
4.1	État de l'art et motivations	125
4.1.1	Relation entre le champ électrique et la distribution d'électrons en champ fort	125
4.1.2	Champs structurés usuels	126
4.1.2.1	Les champs bilinéaires OTC	126
4.1.2.2	Les champs bicirculaires BCBC	128
4.1.3	Comment caractériser ces champs structurés ?	130
4.1.3.1	Ellipticité et hélicité	130
4.1.3.2	Notions de chiralité optique instantanée	131
4.1.3.3	Les questions soulevées	132
4.2	Champs OTC et asymétrie de photoélectrons	135
4.2.1	Champs à deux couleurs de polarisations orthogonales : OTC	135
4.2.1.1	Interféromètre	136
4.3	Les premiers pas de l'ESCARGOT	138
4.3.1	Études préliminaires dans le cadre d'ionisation à 1 et 2 photons	138
4.3.2	Théorie pour les régimes multiphotoniques et de champ fort	139
4.3.3	Analyse des données expérimentales	142
4.3.3.1	Acquisition	142
4.3.3.2	Traitement	143
4.3.4	Résultat expérimentaux	145
4.3.4.1	Fenchone	145
4.3.5	Cas du mélange racémique	146
4.3.5.1	Sensibilité de l'ESCARGOT à la structure moléculaire : cas du camphre	146
4.3.6	Interprétation semi-classique dans le régime de champ fort	147
4.4	Perspectives d'applications de l'ESCARGOT	151
4.5	Attoclock chiral et asymétrie sous la barrière	153
4.5.1	Le principe de l'horloge attoseconde : l' <i>attoclock</i>	153
4.5.2	Utilisation et propriétés de l'attoclock	155
4.5.3	Vers un attoclock chiral	158
4.5.4	Mesures expérimentales	159

4.5.4.1	Détails expérimentaux	159
4.5.4.2	Mesures dans la fenchone	160
4.5.4.3	Mesures dans le camphre	162
4.5.5	Calculs d'attoclock chiral	164
4.6	Interférométrie et ESCARGOT 3D	168
4.6.1	Régime d'acquisition du COLTRIMS	169
4.6.2	Interféromètre et stabilisation	170
4.6.2.1	Mesures dans le COLTRIMS	174
4.6.3	Suite et détermination de la phase et de l'amplitude imprimée sous la barrière	177
4.6.4	Conclusion et perspectives	180
5	Génération d'harmoniques d'ordre élevé énantiosensibles par des champs localement et globalement chiraux	183
5.1	Généralités sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé	184
5.1.1	Un modèle semi-classique pour décrire le processus GHOE	184
5.1.2	Spectre harmonique	185
5.1.3	Trajectoires électroniques	186
5.2	Lien entre génération d'harmonique d'ordre élevé et chiralité	187
5.2.1	GHOE en tant que sonde de dynamique attoseconde	187
5.2.2	Et la chiralité?	188
5.2.3	Un champ localement et globalement chiral pour la génération d'harmonique chirales	190
5.2.4	Réponse harmonique chirale	191
5.3	Vers une réalisation expérimentale	193
5.3.1	Points clés du montage optique	193
5.3.2	Interféromètre non colinéaire	194
5.3.3	Production et détection des harmoniques	196
5.3.4	Modification de la ligne XUV	197
5.3.4.1	Chambre de génération	198
5.3.4.2	Chambre d'évacuation	199
5.4	Perspectives	199
CONCLUSION GÉNÉRALE		201
Bibliographie		203
Lexique et acronymes utiles		213

Préface

ESSAI DE VULGARISATION - Laissez-moi vous conter ma thèse... *Yékri Yékra Yémistikri Yémistikra*¹

Après 3 années, je m'apprête peut être à introduire une ultime fois le concept de chiralité donc autant en faire profiter tout le monde.

Commençons par le commencement, mais pas trop loin quand même. Les "molécules", on va dire que c'est un concept acquis. Elles composent chaque chose matérielle de ce monde. Elle sont partout, pourtant on ne les voit pas. Non, ceci n'est pas une charade. Elles sont simplement bien trop petites, à l'échelle des quelques nanomètres. Et pourtant, assemblées, elles forment tout ce qui nous entoure et que nous voyons très bien (ou pas... oui il y en a dans l'atmosphère aussi...). Elles sont formées d'un ensemble d'atomes et comprennent donc un noyau et des électrons qui leurs tournent autour. Maintenant "chirales", ok là il va falloir éclaircir un peu plus.

Vous êtes vous déjà regardé dans un miroir ? De nos jour c'est un geste assez commun, pour certains même, une habitude. Mais vous êtes vous déjà fait la remarque que votre image dans le miroir, bien qu'elle vous ressemble et vous apparaît même identique, n'est en fait pas superposable à vous-même, et ce par n'importe quelle rotation possible. Pensez-y, aucun de nous n'est purement symétrique, de visage, de corps. Si je mets ma frange à droite, mon image dans le miroir l'aura à droite en face de moi, mais ce dans mon propre référentiel. Si cette image sortait du miroir je devrais la tourner de 180° pour tenter une superposition. Dès lors, sa frange se retrouvera sur notre gauche, n'est ce pas ? Cette propriété de symétrie stipulant qu'un objet et son image miroir sont non-superposables s'appelle la chiralité.

**Papa, maman vous pouvez vous arrêter là... ça va vite devenir compliqué.*

1. formulation utilisée sur mon île avant de conter une histoire

Contextualisation de ma thèse

Les travaux de recherche menés durant ces trois ans et présentés ici s'inscrivent au sein d'un projet européen appelé ERC-EXCITERS pour "Extreme Ultraviolet Circular Time-Resolved Spectroscopy". Le but premier étant de développer de la spectroscopie chirale attoseconde pour sonder les dynamiques électroniques ultra-rapides, à une échelle de temps sur laquelle il devient possible de résoudre des couplages entre degrés de liberté électroniques et nucléaires. Pour atteindre de tels objectifs, il s'agirait d'une part de développer une source attoseconde chirale et d'autre part d'identifier de nouvelles observables chirales. Mes travaux se sont principalement axés sur ce second point, au niveau du développement de nouvelles techniques de détection fortement sensibles à la chiralité moléculaire.

Cette ERC a permis le financement de plusieurs contrats de recherche dans le groupe ainsi que l'acquisition de nombreux instruments afin de développer des nouvelles lignes de lumière et de nouvelles méthodes de détection pour l'investigation de dynamiques ultra-rapides au sein de molécules chirales à des échelles de temps ultra-courtes, de l'ordre de $10^{-15}/-18$ seconde.

Introduction

0.1 Découverte de la chiralité

Il est communément dit d'un objet qu'il est chiral si lui et son image par un miroir sont non superposables. Nous pouvons illustrer cette propriété par un exemple courant tel que nos mains. C'est une propriété qui se retrouve également à l'échelle moléculaire lorsqu'une molécule présente au moins un centre asymétrique entre autre (dont 4 liaisons covalentes). Une molécule chirale est donc présente en deux versions miroir l'une de l'autre que l'on appelle énantiomères. Les deux énantiomères sont donc des molécules extrêmement similaires qui diffèrent uniquement par une variation structurelle. Ces si petites différences peuvent avoir un impact démesuré lorsque ces molécules chirales interagissent avec d'autres objets chiraux.

En exemple connu et qui rend bien compte de l'importance de ces différences est celui de la thalidomide. La thalidomide est un médicament qui est mis sur le marché dans les années 50-60 pour lutter contre les nausées, notamment des femmes enceintes. En réalité, seul l'un des énantiomères présentait des propriétés anti-nauséeuses alors que l'autre énantiomère, présent également dans le médicament vendu, entraîna d'innombrables malformations chez plus de 10 000 nouveaux-nés. Ce scandale pharmaceutique nous fait prendre conscience du danger que peut représenter ces molécules si elles ne sont pas séparées. Un autre exemple parlant est le cas de la méthamphétamine dont l'un des énantiomères est une drogue psychotrope addictive alors que l'autre énantiomère est un décongestionnant nasal. Bien que le traitement de molécules chirales est d'importance particulière en pharmacologie, ce n'est pas le seul domaine qui en fait usage. En effet, les molécules chirales ne présentent pas toutes des versions nocives. Elles sont d'ailleurs souvent utilisées en parfumerie ou pour la production d'arômes puisque ces dernières sont souvent associées à une odeur qui peut différer en fonction de l'énanthiomère. C'est notamment le cas de la fenchone dont l'un des énantiomères sentira le thuya alors que l'autre sentira plutôt de le fenouil.

L'utilisation de molécules chirales dans une variété de domaines nécessite donc de savoir séparer les deux formes énantiomériques toutes deux présentes lors de leur synthèse et en général en proportion identique. Ceci demande avant tout de savoir les distinguer...

En optique, deux énantiomères ont un pouvoir rotatoire optique opposé. Cette propriété est connue depuis 1847, quand Pasteur étudie la cristallisation des sels de l'acide tartrique, acide

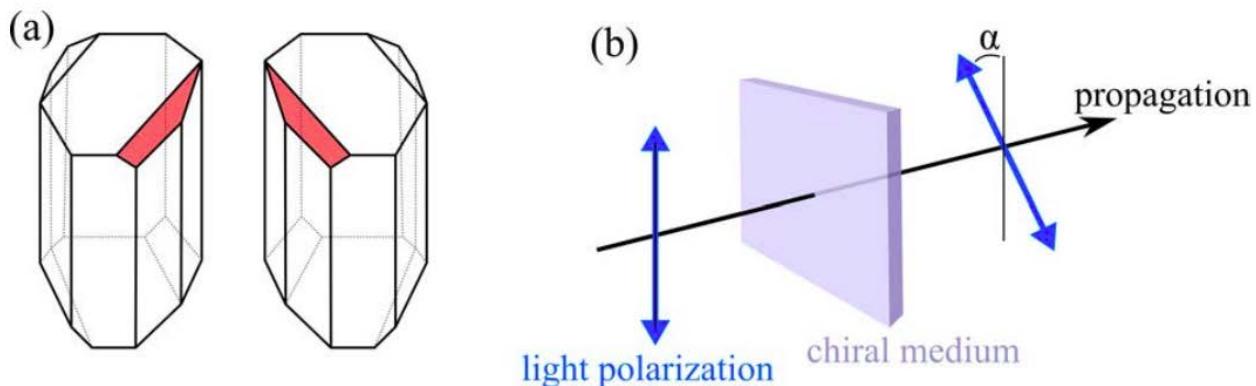


FIGURE 1 – (a) Cristaux d’acide lactique de forme chirale. (b) Principe du pouvoir rotatoire : une polarisation linéaire subit une rotation d’un angle α par rapport à sa direction de polarisation incidente au passage d’un milieu chiral. C’est cet angle α qui est mentionné par les chimistes pour quantifier la pureté de leur échantillon énantiopur.

principal du vin formé lors de la fermentation, au cours de son doctorat.

En observant les cristaux au microscope, il découvre qu’ils se présentent sous deux formes géométriques qui sont images miroir l’une de l’autre (Figure 1(a)). Il les sépare patiemment à la main, les met en solution, et observe que les deux images font tourner le plan de polarisation de la lumière d’un même angle mais dans un sens opposé : la forme *lévogyre* faisait tourner vers la gauche et *dextrogyre*, vers la droite. Ce pouvoir rotatoire, ou activité optique (Figure 1(b)), est découvert au préalable en 1815 par Biot en étudiant les cristaux de quartz. Pasteur étend dès lors l’observation de ce pouvoir rotatoire au cas des solutions liquides de substances organiques naturelles telles que le camphre, l’essence de téribenthine, le sucre, l’acide tartrique etc... Cette découverte a ouvert les voies de la stéréochimie en particulier l’étude de la chiralité. Depuis le concept de chiralité s’est montré important dans le cas d’autres types de formes géométriques telles que les hélices, très présentes en biologie. En effet, on peut citer la fameuse structure en double hélice de l’ADN mais aussi les protéines formées des acides aminés s’assemblant suivant une forme hélicoïdale.

0.2 Méthodes de discrimination des énantiomères

Le meilleur outil pour sonder la chiralité d’un objet c’est un autre objet chiral : nous en faisons l’expérience lors d’une poignée de main, qui s’emboîte très bien lorsque les deux mains ont la même chiralité (deux mains droites) mais qui devient bien moins agréable quand les mains ont une chiralité opposée. C’est le même principe à l’échelle moléculaire où les deux énantiomères vont interagir différemment avec un même objet chiral. En physique, la meilleure sonde de chiralité est la lumière chirale. Sa plus simple forme est une polarisation circulaire se propageant suivant un axe **z** orthogonal au plan de polarisation. En effet, une lumière est dite polarisée circulairement lorsque son vecteur de champ électrique décrit une hélice au cours de sa propagation. Les deux "énantiomères" de lumière se distinguent par le sens de rotation du champ électrique. Ainsi, on peut définir les notions de polarisation circulaire **gauche** et polarisation

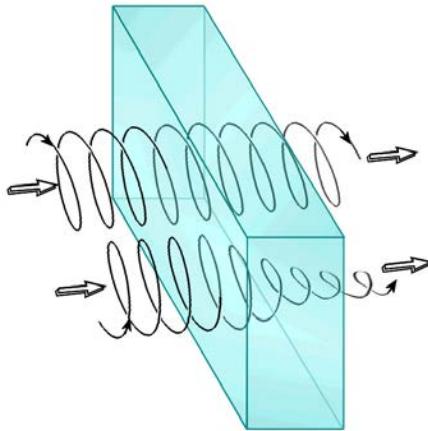


FIGURE 2 – Principe du dichroïsme circulaire d’absorption. La taux d’absorption d’un milieu chiral dépend de l’hélicité de la lumière polarisée circulairement.

circulaire **droite**. Du point de vue de la cible voyant le champ comme une onde incidente, une polarisation est dite gauche (LCP pour *Left Circularly Polarized*) si le vecteur du champ électrique tourne dans le sens anti-horaire au cours du temps. À l’inverse la polarisation est dite circulaire droite (RCP pour *Right Circularly Polarized*) si le champ électrique tourne dans le sens horaire. Le sens de rotation du champ est aussi appelé hélicité du champ.

Parmi les premières mesures d’interaction de molécules chirales avec une lumière chirale, on compte le Dichroïsme Circulaire d’absorption (que l’on appelle souvent CD de son acronymie anglais *Circular Dichroism*). Le principe est simple et est représenté en Figure 2 : on envoie de la lumière circulaire gauche sur une substance contenant un certain énantiomère et on mesure la différence entre l’intensité lumineuse incidente et l’intensité lumineuse transmise par le milieu chiral. Cette mesure caractérise l’absorption de l’énantiomère que l’on peut noter A^{LCP} . On répète cette étape en prenant cette fois une lumière d’hélicité opposée, soit circulaire droite et on mesure l’absorption A^{RCP} du milieu chiral composé d’un seul des énantiomères. On détecte alors une différence entre ces deux taux d’absorption, signifiant que l’une des polarisations est préférentiellement absorbée par rapport à l’autre. C’est ce signal différentiel $A^{LCP} - A^{RCP}$ qui caractérise le dichroïsme circulaire d’absorption. L’une des propriétés intéressantes des différents types de dichroïsme circulaire est que l’on observe l’effet exactement opposé lorsque l’on échange l’énantiomère. Le CD d’absorption est donc un effet chiroptique intéressant, et qui a été observé sur une large gamme spectrale, de l’infrarouge à l’ultraviolet. Cependant, l’origine physique du CD d’absorption réside dans des combinaisons de transitions dipolaires électriques et transitions dipolaires magnétiques (ou quadrupolaires électriques), qui sont intrinsèquement faibles. Le CD d’absorption est donc généralement difficile à détecter, donnant des signaux relatifs de l’ordre de 10^{-4} .

0.3 Le dichroïsme circulaire de photoélectrons : PECD

En 1976, [Ritchie, 1976] propose sur un plan purement théorique, un autre type de dichroïsme circulaire qui résulterait d’une interaction purement dipolaire électrique, bien plus forte, et

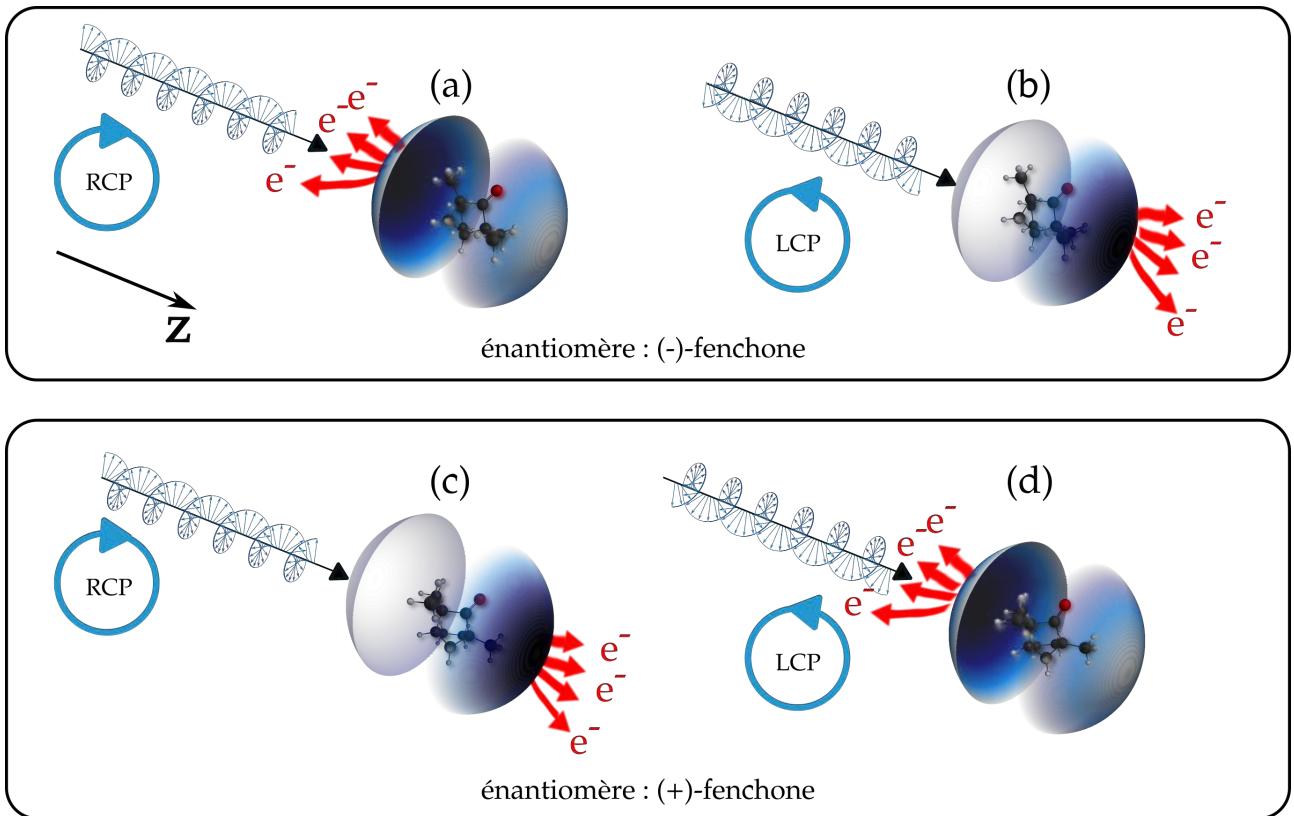


FIGURE 3 – Principe du dichroïsme circulaire de photoélectrons (PECD) dans l’ionisation de molécules chirales par un champ polarisé circulairement. (a) et (b) conservent le même énanthiomère (-)-fenchone et on échange la polarisation respectivement RCP pour (a) et LCP pour (b). (c) et (d) idem mais pour l’autre énanthiomère, la (+)-fenchone. Équivalence de l’effet quand l’énanthiomère et la polarisation sont échangés (a,d) et (b,c).

donnant des signaux de l’ordre de quelques pourcents. Ce dichroïsme circulaire se base sur une nouvelle observable chirale qui est le nombre de photoélectrons émis vers l’avant ou vers l’arrière par rapport à la direction de propagation **z** de la lumière lors de l’ionisation de molécules chirales aléatoirement orientées et distribuées. Ce type de dichroïsme est appelé PECD pour *PhotoElectron Circular Dichroïsme* et peut être illustré comme suit :

Prenons le cas de l’énanthiomère de (-)-fenchone. Lorsque cet énanthiomère est photoionisé par une polarisation circulaire droite (RCP) comme représenté en Figure 3(a), un excès d’électron est émis vers l’arrière suivant la direction de propagation **z** (pour une ionisation prenant place à 9.3 eV par exemple). Cet excès de l’ordre d’une dizaine de pourcent du nombre total de photoélectrons émis dans l’hémisphère arrière induit une asymétrie dans la distribution angulaire de photoélectron. Toujours dans le cas de la (-)-fenchone, si on change l’ellipticité du champ pour avoir une polarisation circulaire gauche (LCP), alors l’effet inverse se produit et l’excès de photoélectrons est émis vers l’avant suivant **z** (Figure 3(b)).

En échangeant maintenant l’énanthiomère par de la (+)-fenchone, c’est le scénario inverse qui se produit où l’excès de photoélectrons est émis vers l’avant pour un champ RCP et vers l’arrière pour un champ LCP voir Figure 3(c-d). Le PECD est donc caractérisé par une asymétrie avant/arrière du nombre de photoélectrons émis par rapport à la direction de propagation de la lumière. Cette direction préférentielle d’émission résulte de la diffusion des photoélectrons

dans le potentiel chiral de la molécule ionisée. Plus le photoélectron reste à proximité du cœur ionique, plus ce dernier devient sensible à la chiralité et emportera avec lui une signature du potentiel chiral. Le PECD a donc en général une amplitude plus importante pour les basses énergies cinétiques que pour les hautes énergies.

Et de manière expérimentale, comment accède-t-on à cette asymétrie de photoélectrons ? La méthode communément utilisée consiste à imager une projection 2D de la distribution angulaire 3D des photoélectrons émis. Cette projection doit contenir l'axe de propagation du champ puisque c'est l'axe de l'asymétrie. La forme typique de la Distribution Angulaire 2D de Photoélectrons (PAD) est présentée en Figure 4(a) où l'on voit clairement une asymétrie de photoélectrons suivant **z** avec un excès de photoélectrons vers l'arrière ($z < 0$). Supposons que cette image soit obtenue pour une ionisation en polarisation circulaire gauche (LCP). L'étape suivante consiste à répéter cette mesure mais avec une polarisation circulaire droite (RCP). À partir de ces deux PAD 2D, on peut effectuer deux opérations :

- (i) la somme LCP+RCP donnant la partie strictement symétrique du signal. Cette partie symétrique contient le spectre de photoélectrons.
- (ii) la différence LCP-RCP donnant la partie strictement asymétrique du signal où la couleur encode le signe de l'asymétrie. Le rouge représente un excès de photoélectrons et le bleu un défaut.

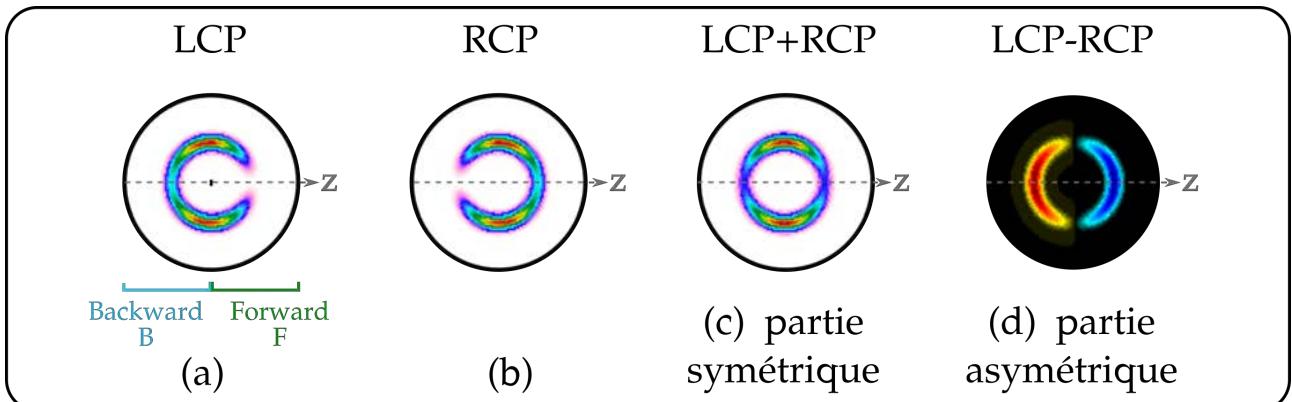


FIGURE 4 – Traitement de l'image basique pour faire apparaître le PECD. (a) Distribution Angulaire de Photoélectrons (PAD) enregistrée en polarisation circulaire gauche LCP. Définition de F et B étant respectivement le nombre de photoélectrons émis vers l'avant -*Forward*- et vers l'arrière -*Backward*. L'asymétrie est dite *Backward* ici puisque l'excès d'électrons est vers l'arrière. (b) PAD en RCP étant l'image miroir de (a), avec l'asymétrie *Forward*.

Le PECD est alors défini comme l'asymétrie normalisée par le nombre total de photoélectrons émis :

$$\text{PECD} = \frac{\text{LCP} - \text{RCP}}{\frac{1}{2}[\text{LCP} + \text{RCP}]} = 2 \frac{\text{LCP} - \text{RCP}}{\text{LCP} + \text{RCP}} \quad (1)$$

Le PECD mesure donc le double de la différence entre le nombre d'électrons émis dans l'hémisphère avant dit *Forward* (F) et dans l'hémisphère arrière dit *Backward* (B) en polarisation

circulaire gauche LCP ($LCP - RCP = 2 \times (F - B)$), normalisé par le nombre total des électrons émis pour une seule polarisation ($\frac{1}{2}[LCP + RCP] = F + B$). F et B sont définis en Figure 4(a). Le PECD peut donc également s'écrire comme :

$$PECD = 4 \frac{F - B}{F + B} \quad (2)$$

Cette asymétrie peut être obtenue de manière équivalente en faisant la différence entre la PAD obtenue par ionisation de chacun des deux énantiomères par une polarisation de même hélicité. Échanger les hélicités (droite ou gauche) de champ et échanger les énantiomères est strictement équivalent.

On peut noter qu'à partir d'une seule des PAD, on peut aussi avoir accès à cette asymétrie en antisymétrisant l'image c'est à dire en soustrayant la PAD à son image miroir, renversée suivant \mathbf{z} . Cette méthode est assez souvent utilisée dans une première étape pour uniformiser les défauts d'imagerie.

Le PECD est l'observable chirale au cœur de mes travaux de thèse, qui s'y trouve extensivement étudiée au travers de différents régimes d'ionisation et sous l'influence d'une variété d'états de polarisation, plus ou moins structurés.

0.4 Universalité du PECD

Le régime d'ionisation dans lequel on travaille est défini par plusieurs critères tels que la longueur d'onde, l'intensité du rayonnement ionisant et le potentiel d'ionisation de l'espèce à photoioniser. La Figure 5 illustre quelques exemples de schémas d'ionisation correspondant aux différents régimes d'ionisation.

0.4.1 Régime d'ionisation à un photon et PECD

Historiquement, les premières mesures expérimentales de PECD apparaissent dans un régime simple d'ionisation à un photon [Böwering et al., 2001] et montrent l'ionisation asymétrique du bromocamphre par des photons de 16.2 eV pour un potentiel d'ionisation de ~ 9 eV. Pour satisfaire les conditions d'ionisation, il faut que l'énergie d'un photon soit au moins égale à l'énergie de liaison de l'électron le moins lié. Le potentiel d'ionisation I_p d'une molécule est en effet l'énergie minimale à apporter pour ioniser un électron depuis la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO). Toute énergie supplémentaire sera convertie en énergie cinétique E_{kin} de l'électron libéré dans le continuum. Cette situation est présentée dans la Figure 5(a) où l'énergie d'un seul photon permet l'ionisation au delà de l' I_p . Ainsi l'ionisation à un photon est régie par :

$$E_{phot} = hc/\lambda = \hbar\omega = I_p + E_{kin} \quad (3)$$

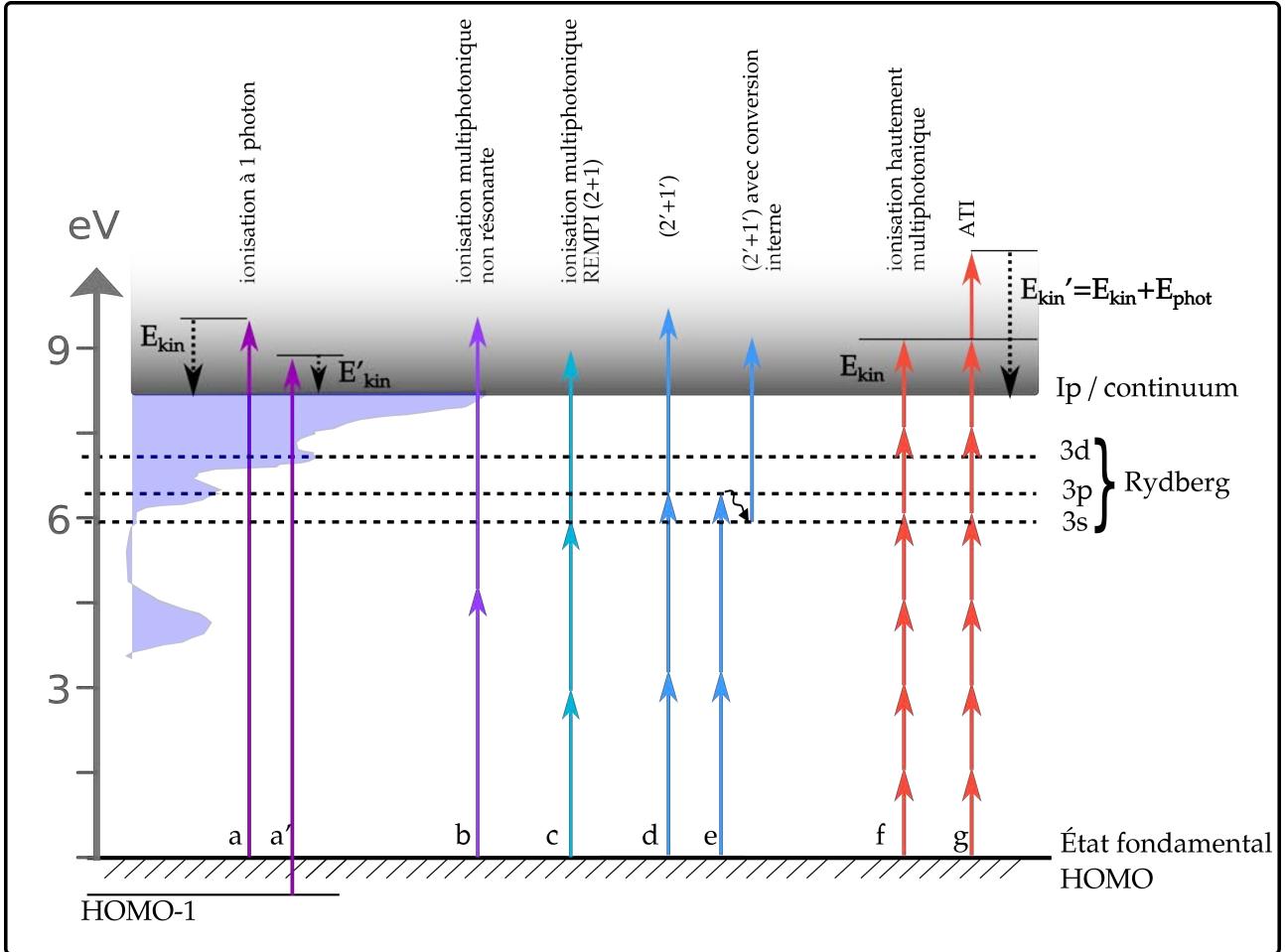
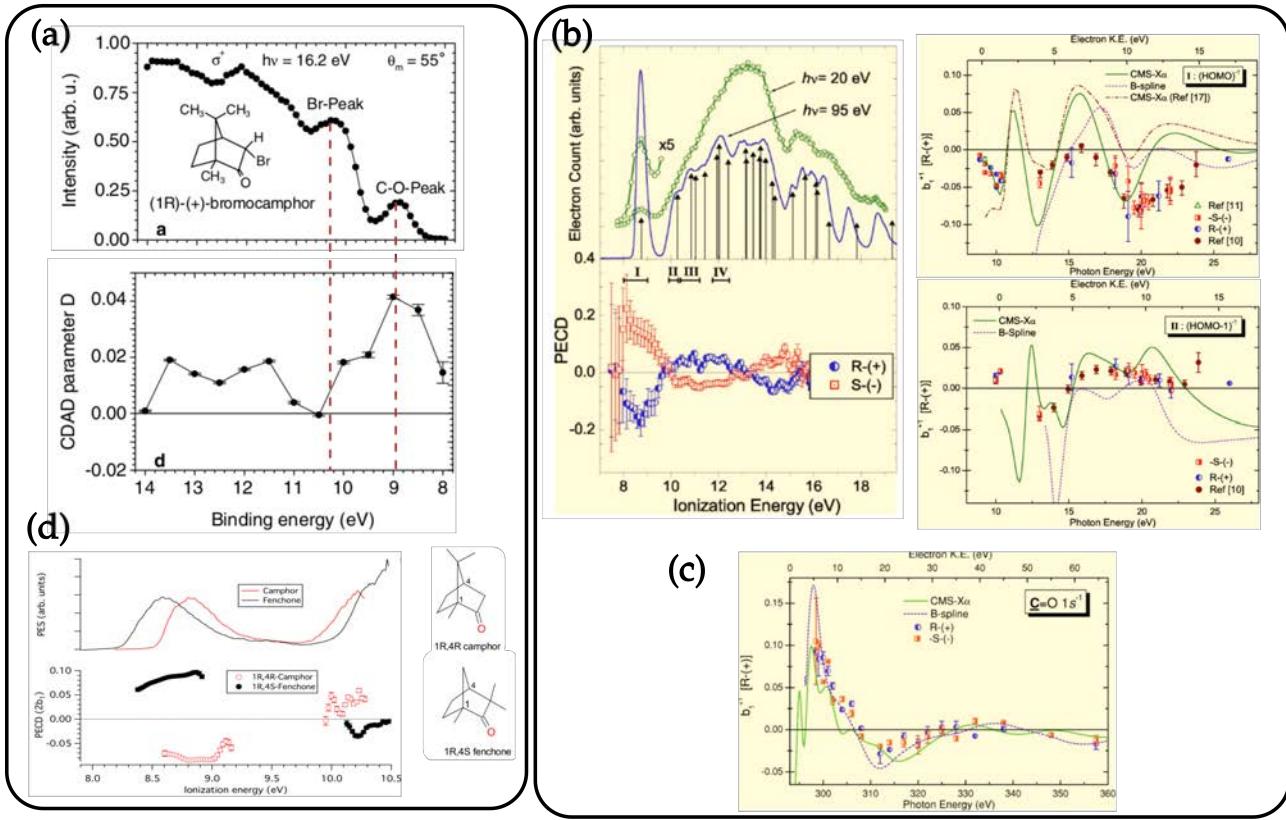


FIGURE 5 – Représentation schématique des différents régimes d’ionisation dans le cas de la fenchone ($I_p = \sim 8.5$ eV). Le spectre d’absorption VUV de la fenchone est présenté sur la gauche indiquant les différents états électroniques. Les définitions des termes de cette légende seront explicitées dans le texte. (a) et (a') montrent l’ionisation à un photons quand l’énergie de ce photon est supérieure au potentiel d’ionisation I_p . (a) Ionisation depuis la HOMO. (a') Ionisation depuis la HOMO-1 (I_p plus grand). L’excès d’énergie du photon est converti en énergie cinétique de l’électron ionisé. (b-e) Ionisation en régime multiphotonique. (b) Ionisation non résonante. (c) Ionisation résonante de type REMPI (2+1) peuplant un état de Rydberg 3s vers 6.4 eV. (d) Ionisation résonante de type REMPI (2+1) peuplant un état de Rydberg 3p d’énergie supérieure à l’état 3s. (e) Exemple de reconversion interne par couplage entre les deux états électroniques proches en énergie. (f) Ionisation hautement multiphotonique à 6 photons créant un photoélectron d’énergie cinétique E_{kin} . (g) ATI (Above Threshold Ionisation) : L’absorption de n photons supplémentaires après l’ionisation créant un photoélectron d’énergie cinétique $E'_{kin} = E_{kin} + n \times E_{phot}$.

Typiquement, le potentiel d’ionisation depuis la HOMO des molécules chirales usuelles est de l’ordre de 8-10 eV. Ainsi une ionisation à 1 photon nécessite des photons VUV. Les premières expériences se sont donc déroulées avec le rayonnement synchrotron.

Les premiers résultats de [Böwering et al., 2001] montrent que la valeur du PECD est différente pour différentes énergies de liaison. Le photon de 16.2 eV permet largement d’ioniser un électron de la HOMO à 9 eV. Mais il peut également être absorbé par des électrons de couches plus internes plus fortement liées au noyau mais dont l’énergie de liaison reste inférieure à celle du photon. C’est le cas représenté entre autre en Figure 5(a’) où un électron est ionisé depuis une



Nahon et al., 2016

FIGURE 6 – (a) Asymétrie dans la distribution angulaire de photoélectrons mesurée dans le bromocamphre par [Böwering et al., 2001]. La graphique du haut monte le spectre de photoélectrons obtenu pour une énergie de photon de 16.2 eV. (b) À gauche : Spectre de photoélectrons du camphre ionisé avec des photons de 20 eV (points verts) et 95 eV (courbe bleue). PECD correspondant mesuré dans les deux énantiomères du camphre. On observe une belle opposition du signal (rouge et bleu du deuxième graphique). À droite : PECD correspondant mesuré dans le bromocamphre (PECD=2b₁⁺¹). Graphique du haut : ionisation depuis l'orbitale HOMO (la moins liée) en fonction de l'énergie de photon. Graphique du bas : ionisation depuis l'orbitale HOMO-1. Les carrés oranges et les ronds bleus sont les mesures de [Nahon et al., 2006]. Les courbes continues sont des calculs théoriques. (c) PECD mesuré pour une ionisation depuis une orbitale de cœur. (d) Mesures du PECD des deux isomères fenchone (noir) et camphre (rouge) [Nahon et al., 2016].

orbitale HOMO-1 plus liée que la HOMO. Ainsi ils observent différentes valeurs d'asymétrie comprises entre 0 et 4% pour l'ionisation depuis différentes orbitales moléculaires, le maximum étant atteint à 9 eV pour la HOMO localisée sur une liaison CO (voir Figure 6(a)). L'évolution est non monotone ne permettant pas d'observer une tendance particulière de l'asymétrie avec l'énergie de liaison. Ils montrent également que les asymétries mesurées pour les 2 hélicités sont équivalentes aux asymétries obtenues dans les deux énantiomères en conservant l'hélicité.

Ces travaux pionniers furent rapidement étendus à d'autres systèmes notamment le camphre et la fenchone. En 2006, [Nahon et al., 2006] montrent à nouveau un comportement non monotone de l'asymétrie avec l'énergie d'ionisation ainsi qu'avec un balayage de l'énergie de photons. Il observent en Figure 6(b) une exacte opposition entre les asymétries propres aux deux énantiomères. Ils attribuent ensuite des zones d'énergie d'ionisation à différentes orbitales moléculaires

et étudient l'influence de l'énergie de photon dans chacun des cas. Le premier pic de photoélectron avec un PECD maximal est la HOMO, puis vient la HOMO-1 (deuxième plus haute orbitale occupée après la HOMO) etc... Les asymétries obtenues pour ces deux orbitales proches en énergie sont drastiquement différentes en amplitude et en signe. La valeur du PECD à 20 eV d'énergie de photon vaut par exemple PECD = -14% pour les électrons émis depuis la HOMO de l'énantiomère R-(+) contre un PECD = +2% pour la HOMO-1.

L'étude est également menée pour une orbitale de cœur en (c), orbitale beaucoup plus profonde et proche du cœur ionique [Ulrich et al., 2008]. L'énergie de liaison ici est plutôt de l'ordre de 300 eV et on mesure un PECD bien plus fort, proche de 20%. Ces mesures de fortes asymétries dans l'ionisation de cœur supportent l'image de diffusion de l'électron dans le potentiel chiral emportant un signature d'autant plus forte qu'il est influencé par le potentiel. En effet les électrons de cœur ionisés dans cette expérience naissent au cœur du potentiel alors que les électrons de valence de type HOMO et HOMO-1 sont délocalisés et plus éloignés quand la molécule est dans son état fondamental.

La Figure 6(d) montre une étude effectuée dans le même groupe 10 ans plus tard, dans laquelle les asymétries de deux isomères chiraux différant uniquement pas l'emplacement des groupements méthyls sont comparées. Ce petit réarrangement structurel induit d'énormes différences dans le PECD puisque les deux isomères ont un PECD quasiment opposé en tout point. Cette étude met en évidence l'hypersensibilité du PECD à la structure moléculaire. Par la suite, il a aussi été montré que le PECD était très sensible à l'excitation vibrationnelle de l'ion [Garcia et al., 2013] et aux structures de conformères.

0.4.2 Régime multiphotonique et PECD

L'ionisation à un photon nous a montré que le PECD est une observable très sensible à l'orbitale de départ de l'électron. Cette information devient encore plus pertinente dès lors que l'on arrive dans un régime d'ionisation multiphotonique.

Pour décrire l'ionisation multiphotonique, on va s'appuyer sur la Figure 5(b-e). Dans le régime multiphotonique, l'électron va devoir absorber plusieurs photons pour atteindre le seuil d'ionisation. C'est donc un régime régi par la condition :

$$E_{phot} < I_p \rightarrow N \times E_{phot} = I_p + E_{kin} \quad (4)$$

avec N un nombre entier > 1 . L'ajout d'un certain nombre de photons supplémentaires dans le processus d'ionisation permet un plus grand transfert de moment angulaire et on voit ainsi apparaître des structures angulaires plus complexes et plus riches dans les distributions angulaires de photoélectrons. Nous verrons dans le chapitre 1 que si certaines propriétés de symétrie dans l'ionisation sont respectées, alors on peut très simplement décrire les distributions angulaires de photoélectrons en utilisant les polynômes de Legendre. Ainsi nous disposons d'une

base de paramètres plus étendue pour décrire la photoionisation. Dans un premier temps on peut distinguer deux cas d'ionisation :

1. le cas non résonant représenté en (c) où le ou les photons intermédiaires ne permettent pas d'atteindre un état résonant.
2. le cas résonant présenté en (c) et (d). Dans ce cas on peut découpler l'ionisation en deux étapes : une étape d'excitation à M photons dans l'état intermédiaire (ici $M=2$) et une étape d'ionisation à P photons qui projette l'électron dans le continuum depuis cet état (ici $P=1$) avec $N=M+P$. Nous nous placerons dans ce cadre dans le chapitre 2. Ce processus faisant intervenir des résonances intermédiaires est appelé REMPI ou *Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization* et est noté REMPI ($M+P$). Deux caractéristiques principales peuvent influencer le PECD ici :
 - (i) L'étape d'excitation peut sélectionner un sous ensemble d'orientations moléculaires plus ou moins alignées ce qui va amplifier le signal chiral de cette catégorie de molécules par rapport aux autres molécules.
 - (ii) L'ionisation est effectuée depuis un état intermédiaire qui est alors considéré comme l'orbitale de départ de l'électron. Ainsi, l'ionisation ne sonde plus la HOMO comme la plupart du temps mais bien un état excité de la molécule. Les états de Rydberg sont un exemple d'état intermédiaires courants dans les terpènes. Ils correspondent à un électron toujours lié mais loin du cœur ionique, si loin que l'émission de cet électron ne changera rien à l'état de cœur ionique. C'est donc une orbitale moléculaire très délocalisée et avec une densité électronique éloignée du cœur ionique. On pourrait s'attendre à ce que le PECD résultant de cette ionisation des états Rydberg soit faible mais les travaux de [Lux et al., 2012, Lehmann et al., 2013, Comby et al., 2016] ont montré que des PECD de l'ordre de 10-15% étaient observés.

Le chapitre 2 sera centré sur le rôle majeur de l'anisotropie d'excitation dans le REMPI-PECD. Dans le cas de plusieurs états intermédiaires relativement proches en énergie comme c'est le cas des séries de Rydberg, on peut se demander si des couplages non-adiabatiques entre états ont lieu et comment ces derniers se manifestent dans le PECD. C'est la situation illustrée en Figure 5(e) où un électron est promu dans un état intermédiaire de Rydberg 3p. L'électron est relaxé dans l'état 3s d'énergie plus basse par conversion interne. Le dernier photon est absorbé depuis l'état 3s et porte donc la signature énergétique de l'état 3s mais avec une histoire particulière puisque il ne provient pas d'une excitation directe vers l'état 3s.

0.4.3 Régime de champ fort et PECD

Plus la longueur d'onde du rayonnement augmente, plus il faudrait "empiler" des photons pour atteindre le seuil d'ionisation comme représenté en Figure 5(f-g). Pour réussir à absorber autant de photons simultanément, il faut une impulsion de durée courte avec une forte concentration de photons, c'est à dire une intensité suffisamment élevée pour permettre des transitions hautement non-linéaires. En d'autres termes, cela revient à avoir une forte intensité du champ. Au

delà de quelques 10^{13} W/cm², on entre dans un régime intermédiaire entre l’ionisation multiphotonique et l’ionisation en champ fort. Plus l’intensité augmente, plus on entre dans un régime d’ionisation purement tunnel. En effet, l’augmentation de l’intensité du rayonnement est liée à une augmentation de l’amplitude du champ. Le champ devient alors suffisamment fort pour concurrencer le potentiel coulombien moléculaire. Le champ est ainsi capable d’abaisser la barrière de potentiel, permettant aux électrons d’être émis par passage tunnel au travers de la barrière. Par la suite une approximation de ce régime connue sous le nom d’approximation du champ fort (SFA pour *Strong Field Approximation*) stipule que l’électron ne ressent plus le potentiel moléculaire une fois sorti de la barrière. Cette approximation permet de traiter les électrons de manière classique en les considérant uniquement soumis au champ électrique. Cette approximation donne également de bons accords quantitatifs avec l’expérience notamment quant au devenir des électrons lors de la propagation dans le continuum.

L’approximation du champ fort est fondamentalement problématique lorsque notre intérêt principal est d’étudier l’influence du potentiel moléculaire chiral dans la dynamique d’ionisation, en particulier pour des mesures de dichroïsme de photoélectrons. La force de persuasion de cette approximation est telle qu’à ce jour il n’y a que très peu de mesures de dichroïsme de photoélectrons en champ fort. Pourtant en 2016, [Beaulieu et al., 2016b] montrent qu’un PECD de quelques pourcents est observable en régime de champ fort. De plus, il existe également dans ce régime des électrons qui vont repasser une ou plusieurs fois à proximité du cœur ionique lors de leur accélération par le laser. Il n’est donc pas absurde de penser que ces électrons seront peut-être plus sensibles au potentiel chiral qu’ils revisiteront plusieurs fois. Ces hypothèses ont motivé les travaux présentés en chapitre 3. Les chapitres 4 et 5 traitent également de problématiques du régime de champ fort, que nous tentons d’explorer par le biais d’observables chirales adaptées en traitant des questions fondamentales de la dynamique d’ionisation tunnel puis en s’intéressant à un autre processus propre à ce régime d’interaction : la génération d’harmoniques d’ordre élevé.

0.5 Structuration de la Thèse

Chapitre 1 - Détails expérimentaux et méthodes

Dans ce premier chapitre, on présente les différents instruments utilisés au cours de la thèse en particulier la source laser et les deux détecteurs de photoélectrons. On introduit ici également une des principales méthodes pour l'analyse d'images de photoélectrons.

Mots Clés : système laser, détecteur, VMI, COLTRIMS, tomographie, analyse d'images, pBases.

Chapitre 2 - MANGO PEELD - Investigation des états intermédiaires résonants et extension du dichroïsme circulaire de photoélectrons

Dans ce chapitre, nous commencerons par étudier la chiralité dans un régime d'ionisation multiphotonique avec une intensité du rayonnement bien en dessous de 10^{13} W/cm^2 , limite à partir de laquelle on entre dans un régime d'ionisation en champ fort qui sera discuté dans les chapitres suivants. L'ionisation se fera suivant un schéma REMPI à 2+1 photons. Les 2 premiers photons absorbés vont exciter la molécule dans un état que l'on appellera état intermédiaire puis le troisième photon ionisera la molécule. Les photoélectrons ainsi émis porteront la signature de l'état intermédiaire perçu comme état "initial" pour l'étape de photoionisation. Afin de sonder l'influence des différents états intermédiaires accessibles, nous effectuerons une étude en variant la longueur d'onde du laser de 420 nm à 343 nm permettant une excitation à 2 photons allant de 5.90 eV à 7.23 eV comprenant les énergies des premiers état de Rydberg de la fenchone. L'évolution du signal dichroïque résultant de la diffusion des électrons dans le potentiel moléculaire en fonction de l'énergie d'excitation met en lumière les dynamiques électroniques et vibrationnelles associées à l'excitation de ces états intermédiaires. Comme précédemment introduit, il est courant de mesurer le signal dichroïque de photoélectrons en ionisant avec une lumière polarisée circulairement via le PECD. Cependant, une approche récente développée par [Comby et al., 2018] propose de regarder ce dichroïsme non plus pour un état de polarisation circulaire mais de l'étendre aux polarisations elliptiques en balayant continuellement l'ellipticité du rayonnement tout en enregistrant les distributions de photoélectrons correspondantes. Cette technique nommée PhotoElectron ELLiptical Dichroism (PEELD) enrichit grandement le signal mettant en lumière les effets d'anisotropie d'excitation par la polarisation elliptique et révélant entre autre des dynamiques et couplages entre états, non détectables en polarisation circulaire.

Mots Clés : chiralité, régime multiphotonique, résonance, état intermédiaire, ellipticité, photoélectrons.

Chapitre 3 - Dichroïsme elliptique de photoélectrons rétrodiffusés dans un régime de champ fort

Dans ce chapitre, nous allons augmenter l'intensité du laser de manière à passer la limite du champ fort. Dans ce régime particulier, le champ laser devient suffisamment fort pour déformer et abaisser la barrière du potentiel moléculaire et permet l'émission tunnel des électrons les moins liés. Les électrons ainsi libérés du potentiel moléculaire sont dès lors contrôlés par le champ électrique du laser. Les électrons libérés avant un extremum du cycle du champ seront "poussés" par celui-ci et s'éloigneront rapidement du cœur ionique. Ces électrons se dirigeant directement vers le détecteur constitue la famille des électrons dits "directs". Dans le cas des électrons émis après un extremum du cycle du champ électrique, les électrons vont être ramenés vers le cœur ionique par les oscillations du champ et peuvent :

1. se recombiner avec l'ion parent en cédant de l'énergie sous forme de rayonnement : c'est ce processus qui est à l'origine de la génération d'harmoniques d'ordre élevé menant à la génération d'impulsions attosecondes ($1 \text{ as} = 10^{-18}\text{s}$).
2. être accélérés et repasser, une ou plusieurs fois, au voisinage du potentiel ionique sans pour autant recombiner. Ces électrons vont gagner de l'énergie cinétique et une faible proportion d'entre eux va subir l'équivalent d'une collision élastique avec le cœur ionique et gagner jusqu'à $10 U_p$ où U_p est l'énergie pondéromotrice.

Ces derniers, appelés "backscattered électrons" ou électrons rétrodiffusés, ont la particularité de diffuser plus longtemps, à plus courte distance du cœur ionique ou plusieurs fois dans le potentiel moléculaire chiral et de ce fait pourraient emporter une information chirale plus riche et plus forte que les électrons directs. Cependant, la faible probabilité de recombiner ou de passer à répétition au voisinage du cœur ionique est maximisée lorsque que le champ est polarisé linéairement et est nulle en polarisation circulaire où le champ éloigne les électrons du cœur ionique durant le cycle. Dans ce cas, la technique PEELD évoquée au chapitre précédent prend son sens pour regarder le dichroïsme elliptique des électrons rétrodiffusés. On observe pour la première fois un signal chiral très important provenant de ces électrons très énergétiques. En regardant les distributions dans le plan de polarisation par des moyens de reconstruction tomographique 3D, nous observons également au niveau des électrons les moins énergétiques des structures intéressantes sensibles à l'ellipticité ainsi qu'à la molécule étudiée.

Mots Clés : chiralité, champ fort, électrons rétrodiffusés, ellipticité.

Chapitre 4 - L'ESCARGOT et l'expression de la chiralité instantanée en champ fort

Dans ce chapitre, nous montrons que la propriété de chiralité s'imprimant sur les dynamiques électroniques est sensible à des changements à l'échelle attoseconde (10^{-18} s). C'est dans un

régime d’interaction de champ fort que nous allons opérer en utilisant cette fois un champ électrique plus élaboré : à partir d’une impulsion femtoseconde à 1030 nm polarisée linéairement et de sa seconde harmonique polarisée linéairement et orthogonalement, on crée un champ électrique dont la forme varie en fonction de la phase relative entre ces deux couleurs oscillant entre une forme en "8" et une forme en "C". Ces formes de champ électrique plus ou moins exotiques ont une chiralité nulle si l’on intègre sur la période optique : au cours de sa période le champ tourne autant dans un sens que dans l’autre menant à une chiralité moyenne nulle que ça soit pour un "8" ou un "C". Pour autant, sur une durée inférieure au cycle optique de 3.44 fs la chiralité instantanée du champ évolue considérablement. Maintenant se pose la question de savoir si le PECD est un effet moyené sur un ou plusieurs cycles optiques ou bien si il dispose d’un sensibilité attoseconde, sur une échelle temporelle inférieure au cycle optique.

En photoionisant des molécules chirales avec ces champs dont l’ellipticité et l’hélicité varient au sein du cycle optique, nous observons une asymétrie de photoélectrons avant/arrière par rapport à la direction de propagation de la lumière. Mais cette asymétrie est de signe opposé dans la partie haute et basse du détecteur. Cette antisymétrie est interprétée semi-classiquement comme résultant d’électrons émis à deux demi-cycles consécutifs, et donc liés à la chiralité instantanée du champ changeant de signe d’un demi-cycle à l’autre. Ce comportement nous montre dans un premier temps que l’expression de la chiralité est sensible aux dynamiques sub-femtoseconde du processus de photoionisation et peut être contrôlée par la forme du champ ionisant ou encore le déphasage entre les deux composantes orthogonales du champ électrique. Dans un second temps cette méthode appelée ESCARGOT (*Enantiosensitive Sub-Cycle Antisymmetric Response Gated by electric-field rOTation*), couplée à une autre technique attoseconde de pointe, l’horloge attoseconde, révélera l’influence de la chiralité dans la dynamique d’ionisation tunnel.

Mots Clés : chiralité instantanée, champ fort, bichromatique, ionisation tunnel, photoélectrons.

Chapitre 5 - Génération d’harmoniques d’ordre élevé énantiomorphes par des champs localement et globalement chiraux

Dans ce dernier chapitre, on s’intéresse à des champs structurés encore plus complexes qui peuvent générer et contrôler des harmoniques d’ordre élevé chirales. Les récents résultats théoriques de [Ayuso et al., 2019], proposent d’utiliser un champ électrique formé en combinant deux faisceaux bichromatiques non-colinéaires, dont les polarisations des deux couleurs sont orthogonales. Les deux faisceaux sont superposés dans un jet de molécules chirales et y génèrent des harmoniques d’ordre élevé. Le champ ainsi créé est localement et globalement chiral et ce dans l’approximation dipolaire électrique, pouvant ainsi générer des effets chiraux de très grande amplitude, allant de l’amplification à l’annihilation totale du signal d’harmonique d’ordre pair. Le chapitre présente le travail de réflexion et de conception réalisé le but de mesurer ce signal. Ceci comprend une partie de design d’un montage optique complexe où beaucoup de paramètres doivent être maîtrisés et contrôlés. Un autre partie du travail exposé est l’adaptation

de la ligne XUV actuelle au cas de molécules chirales et à ce type de configuration de champs non-colinéaires. Ce chapitre expose donc les principaux défis que représentent la réalisation de cette expérience et les solutions que nous pensons apporter.

Mots Clés : génération d'harmoniques d'ordre élevé, effet dipolaire, bichromatique, non colinéaire, chiralité locale.

Chapitre 1

Détails expérimentaux et méthodes

Contexte : Afin d'effectuer des expériences de dichroïsme circulaire de photoélectrons, certains éléments et techniques sont indispensables. Nous présentons donc dans ce chapitre l'ensemble du matériel récurrent utilisé au cours de cette thèse en commençant par la source laser, les détecteurs principaux puis les méthodes d'analyse et traitement des données expérimentales.

1.1	Source laser	20
1.1.1	Le système laser BlastBeat	20
1.1.2	Stabilité de la source	21
1.1.3	Objectif synchronisation des deux sources	23
1.1.4	Devenir du faisceau entre la stabilisation et l'expérience	30
1.2	La détection et l'imagerie de photoélectrons	32
1.2.1	Le spectromètre imageur de vecteur vitesse : VMI	32
1.2.2	L'inversion pBasex	38
1.2.3	La tomographie	42
1.2.4	COLTRIMS	44

1.1 Source laser

1.1.1 Le système laser BlastBeat

Dans le contexte de l'ERC EXCITERS ayant pour objectif de sonder des molécules chirales par spectroscopie résolue en temps utilisant entre autre de l'XUV polarisé circulairement, le groupe a fait l'acquisition de deux lasers à fibres dopées à l'ytterbium (Yb) de la société Amplitude (Tangerine short pulse). Ces deux lasers ont pour avantage d'être très compacts (Figure 1.1) et délivrent chacun des impulsions de 130 fs centrées à 1030 nm à un taux de répétition variable de 166 kHz à 2 MHz. Fournissant jusqu'à 50 W (soit 300 μ J/impulsion à 166 kHz), ces deux lasers versatiles permettent :

- la génération d'harmoniques d'ordre élevé et la production de faisceaux XUV avec des flux de photons importants,
- des mesures rapides et efficaces de PECD avec une grande statistique et précision,
- le développement de nouvelles techniques de reconnaissance chirale basée sur l'analyse de Fourier des signaux.

En augmentant considérablement le nombre d'évènements d'ionisation par seconde, cette source permet une amélioration considérable en terme de temps d'acquisition et de statistique par rapport aux premières expériences de PECD effectuées au CELIA utilisant un laser Titane :Saphir opérant seulement à 1 kHz.



FIGURE 1.1 – Image du système BlastBeat - deux laser fibrés à ytterbium partageant le même oscillateur, soit quasi-synchronisés. Les deux modules d'amplification et l'oscillateur fibré sont contenus dans la baie verticale en arrière plan.

1.1.2 Stabilité de la source

Les lasers Yb fibrés sont intrinsèquement très stables car compacts. Cependant, la forte puissance moyenne générée peut causer des dérives thermiques du faisceau si les 50 W délivrés ne sont pas « proprement » contrôlés. Au cours des premières années d'utilisation, nous avons pu observer des défauts de stabilité du laser. La Figure 1.2 montre un enregistrement sur 4 heures des paramètres de puissance et de pointé des deux laser Tangerine 1 (TG1) et Tangerine 2 (TG2). De manière assez curieuse, TG1 a toujours été plus stable que TG2 et nous remarquons ici que seul TG2 présente les instabilités suivantes :

- (i) Une oscillation de la puissance de sortie de l'ordre de 0.5 W pic-à-pic 1.2(a).
- (ii) Un pointé oscillant sur une période d'environ 20 minutes. Le pointé en Figure 1.2(b-c) est mesuré à 50 cm de la sortie laser et l'amplitude de l'oscillation est typiquement de 0.05 mm sur l'axe x et 0.2 mm sur l'axe y sur TG2 (équivalent à une oscillation de 0.55 mm et 2.2 mm à 5.5 m de la sortie laser).
- (iii) Sur d'autres mesures, on observe une dérive du faisceau de l'ordre de 0.8 mm en vertical sur 15 heures de suivi contre 0.1 mm de dérive en horizontal (équivalent à une dérive de près de 9 mm à 5.5 m de la source, valeur très supérieure à la taille typique de nos zones d'interactions laser/jet moléculaire de quelques centaines de μm).
- (iv) On peut également noter que la source présente un temps de chauffe d'environ 1h30 pour TG2 (contre 30 min pour TG1) au cours de laquelle la puissance de sortie augmente jusqu'à se stabiliser à sa valeur de fonctionnement ($\sim 50 \text{ W}$) et le pointé varie également.

La période des oscillations de puissance et de pointé sont corrélées entre elles et largement corrélées à la fluctuation de la climatisation de la salle comme on peut le voir en Figure 1.2(d).

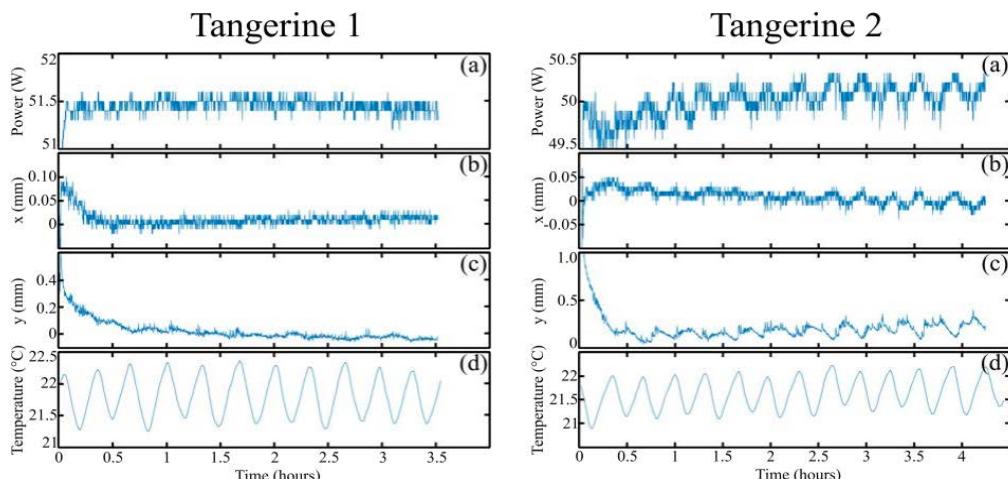


FIGURE 1.2 – Observation des paramètres de stabilité initiaux des deux sources laser Tangerine 1 (TG1) et 2 (TG2) enregistrés sur 4 heures. (a) Puissance maximale de sortie à 1030 nm. Évolution du pointé suivant x (b) et y (c). Évolution de la température dans *Cyclone*, notre salle d'expérience. Enregistrement effectué à 50 cm de la sortie laser un puissance-mètre *Ophir* après élargissement de faisceaux par une lentille divergente de focale -7.5 cm.

J'ai personnellement consacré de nombreuses heures et journées de ma première année à l'observation et l'enregistrement de ces paramètres afin de diagnostiquer et de tenter de régler les problèmes. Plusieurs tentatives et implémentations se succédèrent pour améliorer considérablement la stabilité de la source. La Figure 1.3 présente un enregistrement des mêmes paramètres que la Figure 1.2 après optimisation pour TG2 et dans des conditions expérimentales, soit mesurées sur 3 h, pour le fondamental (1030 nm) et la seconde harmonique (515 nm) et à 5.5 m de la sortie laser (au niveau de l'entrée du spectromètre COLTRIMS). On note les améliorations suivantes :

- Une des premières solutions, simple mais efficace était de mettre un capot sur l'ensemble du trajet du faisceau et sur l'ensemble des modules de la source laser. Ceci permet quand même d'être moins sensible aux perturbations extérieures, notamment aux variations du flux d'air de la climatisation et à ses variations de température (oscillation de la température en dehors : $\sim 1^\circ$, sous le capot : $\sim 0.2^\circ$).
- En modifiant le réglage de la rétroaction de la climatisation, nous avons pu réduire l'amplitude de son oscillation (Figure 1.3(g)) d'un facteur 5 et par conséquent réduire les oscillations de la puissance laser et du pointé.
- La solution suivante proposée par Amplitude Système a été d'augmenter la température de la dalle optique du laser de quelques degrés pour se placer bien au-delà de la température de consigne de la salle d'expérience (de 23°C à 26°C puis à 30°C , quand la consigne de la salle est à $\sim 22^\circ\text{C}$). Cette nouvelle consigne de température a permis de réduire les dérives lentes (sur quelques heures) du pointé laser mais pas son oscillation. On notera une dérive de 0.4 mm en x pour le rayonnement à 515 nm (e) qui n'apparaît pas pour le rayonnement à 1030 nm (b). Ceci est typique d'une monture de miroir qui a surchauffée et donc est devenue défectueuse sur le point d'ancre du miroir.
- Enfin en ajoutant un système de stabilisation active du pointé sur chaque laser (voir Figure 1.4), avec miroir monté sur piézoélectrique et un détecteur de pointé 4 quadrants de la société *MRC Systems*, nous avons pu atténuer l'oscillation du pointé comme nous pouvons l'observer sur les courbes de la Figure 1.3(b-e). Notons qu'avec un seul miroir de correction, on ne règle que les variations de dérive en angle.

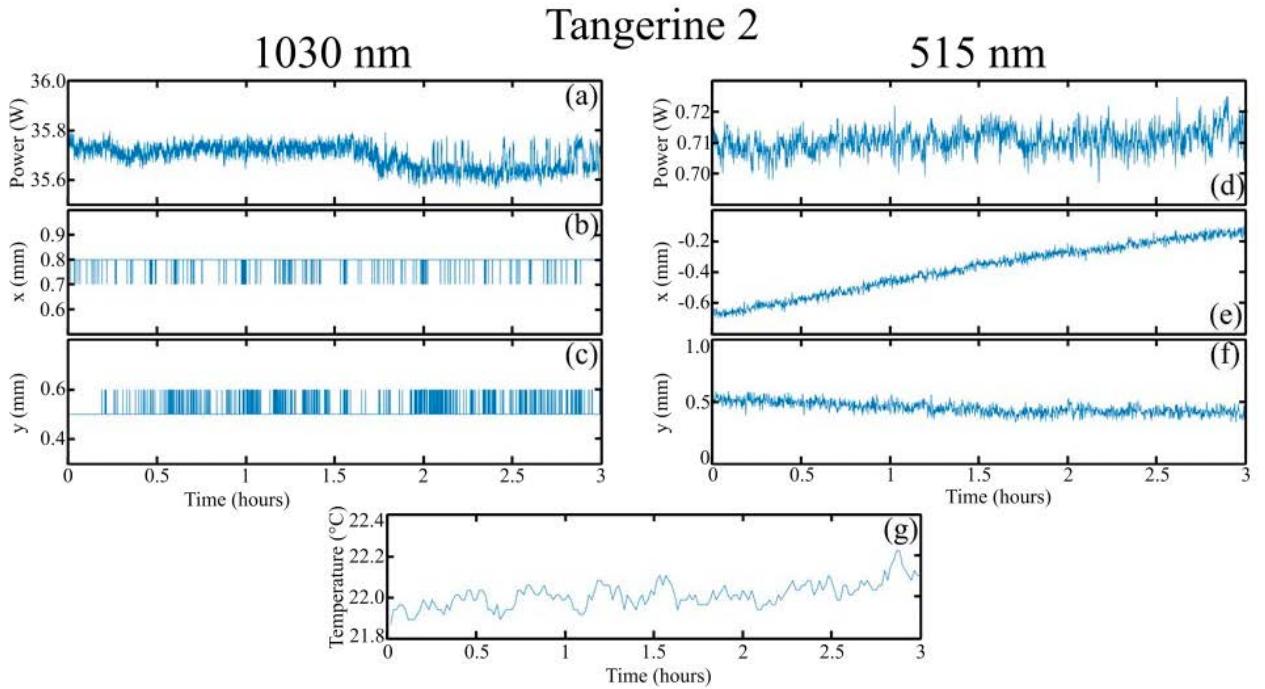


FIGURE 1.3 – Observation des paramètres de stabilité de TG2 sur 3 heures après optimisation. La mesure est effectuée sur le fondamental (1030 nm) et sa seconde harmonique (515 nm) à 5.5 m de la sortie laser dans une configuration semblable à nos expériences. (a,d) Puissance. Évolution du pointé suivant x (b,e) et y (c,f). (g) Évolution de la température ambiante. Enregistrement effectué en parallèle par deux puissance-mètres provenant des sociétés *Coherent* (1030 nm) et *Ophir* (515 nm).

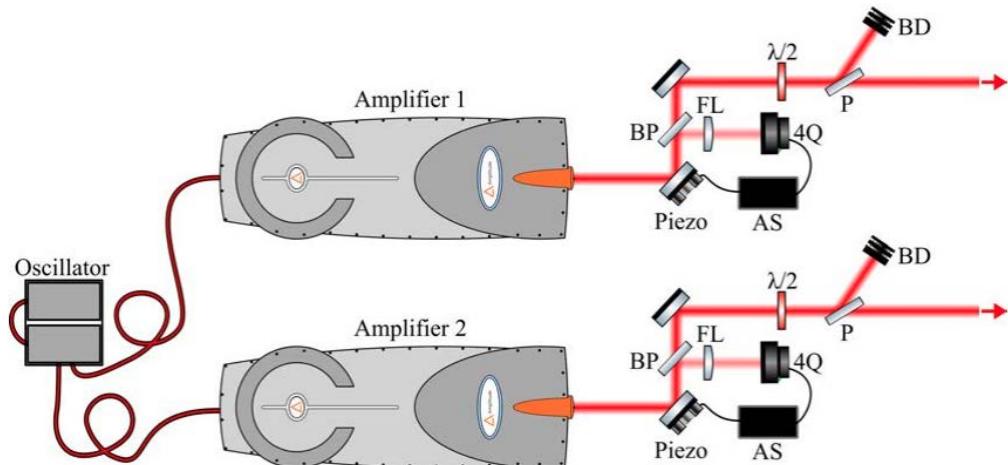


FIGURE 1.4 – Implémentation de la stabilisation de pointé active à la sortie des lasers. Le premier miroir R_{max} (1030 nm) est monté sur piézoélectrique. On prélève une fraction du faisceau par un jeu de deux lames de silice à angle de Brewster (BP) (épaisseur 0.1 mm). Cette fraction de faisceau élargi par une lentille divergente (FL) de focale -7.5 cm est envoyée et centrée sur un détecteur 4 quadrants (4Q) qui évalue la position du faisceau et le convertit en signal électrique. Un stabilisation active (SA) de la société *MRC Systems* permet d'élaborer un signal de consigne envoyé au piézoélectrique pour ramener le faisceau au centre du 4Q créant ainsi une boucle de rétroaction. Schéma du montage tiré de la thèse d'Etienne Bloch.

1.1.3 Objectif synchronisation des deux sources

Le système laser se compose d'un oscillateur commun pour deux amplificateurs. L'un des objectifs à terme de cette double source laser est de réaliser une synchronisation active permettant

l’élaboration d’expériences de type pompe-sonde avec une des impulsions dans l’XUV. La première question à se poser est de savoir si les sources sont synchronisées naturellement. Dès lors que l’impulsion de sortie d’oscillateur est divisée et envoyée dans les deux amplificateurs distincts par des chemins et éléments optiques différents, les deux impulsions filles vont être soumises à des instabilités différentes telles que des variations de température ou des vibrations mécaniques des composants du laser et qui sont propres à leur environnement respectif. Ces instabilités se traduisent par des variations du chemin optique, dépendantes du temps, produisant un délai entre les deux impulsions auparavant synchronisées. Ainsi la question la plus pertinente est donc la stabilité relative de ces deux environnements dans le temps.

Avant de penser à un schéma de stabilisation active, on peut commencer par améliorer les conditions environnementales du laboratoire comme la température, l’humidité, la variation des fronts d’onde par ventilation et amortir/compenser passivement les vibrations. Ayant déjà constaté l’extrême sensibilité de nos sources laser aux fluctuations de température de la salle mais aussi la différence entre les comportements et la sensibilité des deux lasers, il y a fort à penser que la synchronisation naturelle des lasers est rapidement perdue.

1.1.3.1 Corrélation croisée simple et encodage spatial

Pour déterminer la stabilité de nos sources, nous avons implémenté temporairement un montage de corrélation croisée monocoup (Figure 1.5) avec Stéphane Petit. Dans la configuration du schéma, une fraction du faisceau est prélevée par une lame de silice taillée à l’angle de Brewster (transmission purement p et réflexion purement s) précédée d’un lame demi-onde $\lambda/2$ pour varier la proportion des polarisations p et s du faisceau. La réflexion est récupérée 5 cm plus bas par un miroir et envoyée vers le corrélateur croisé. Cette manipulation permet d’accéder aux mesures de stabilité en parallèle de la réalisation d’expériences. C’est donc un montage prévisionnel si une stabilisation active est envisagée.

Pour les mesures que nous avons effectuées, une utilise le faisceau directement sans l’ensemble lame demi-onde+Brewster. Une ligne à retard est insérée dans un des bras pour synchroniser manuellement les deux sources. Les deux faisceaux sont ensuite envoyés de manière non colinéaire dans le module de corrélation croisé que l’on détaille ci-après. On peut insérer une lentille pour focaliser les deux faisceaux dans un cristal doubleur mais cela n’est pas nécessaire si la puissance est suffisante.

Principe : Nous avons réalisé deux mesures de stabilité temporelle du laser qui se basent sur le principe du corrélateur croisé monocoup explicité dans la Figure (1.6). Ce type de corrélateur croisé permet de transcrire une information temporelle en une information spatiale. Le montage est assez simplement celui d’un doublement de fréquence dans un cristal doubleur (BBO ou KDP ici) à partir de deux impulsions de même fréquence mais se propageant avec un angle, de manière non colinéaire (typiquement $\sim 7^\circ$ dans notre mesure).

Dans l’hypothèse où les deux sources sont synchrones, i.e. il n’y a pas de délai entre les deux

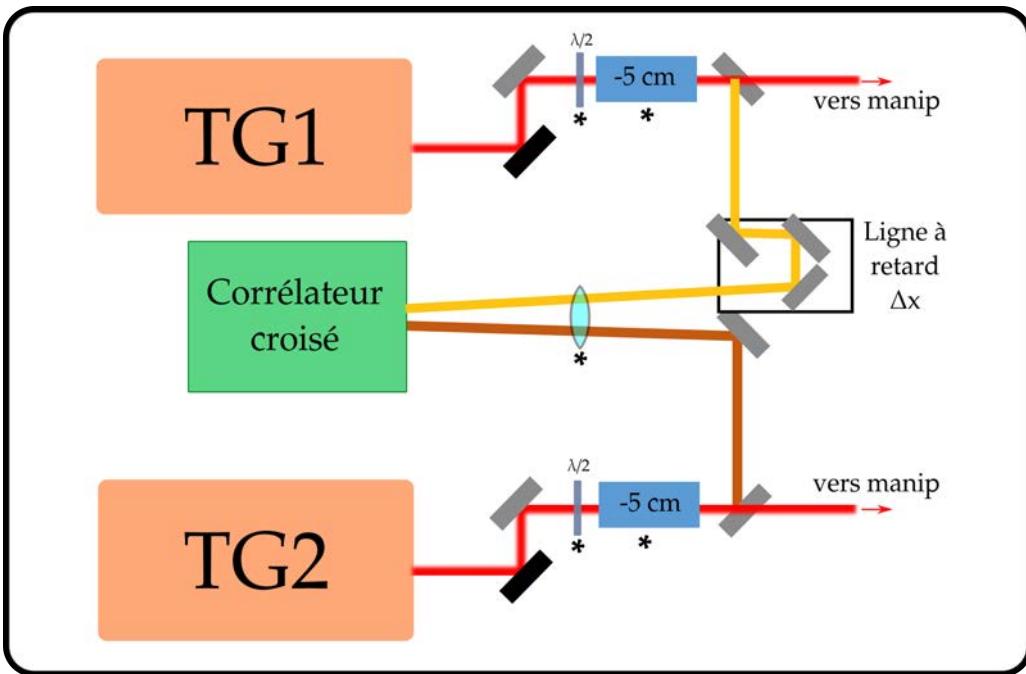


FIGURE 1.5 – Implémentation prévisionnelle d'un montage type corrélation croisée monocoup pour une stabilisation en parallèle de la réalisation d'expériences. La configuration utilisée pour les mesures de stabilité est réalisée en utilisant le faisceau de base directement, soit en enlevant les optiques marquée d'un (*).

impulsions comme présenté dans la Figure 1.6 (a), les impulsions (1) et (2) se superposent exactement temporellement lors de leur croisement dans le cristal doubleur (BBO dans la figure). Le signal doublé, ou SHG pour *Second Harmonic Generation*, qui nous intéresse est produit par la superposition des deux impulsions et se propage suivant la bissectrice jusqu'à un détecteur de position ou une caméra afin d'en imager sa distribution spatiale.

Dans le cas où les impulsions sont décalées temporellement, par exemple (1) en retard par rapport à (2), la superposition ne se fait plus au même moment dans le cristal ni au même endroit. La trace de SHG va de même occuper une position différente sur la caméra, ici décalée vers le haut dans la figure 1.6(b). Par une calibration de l'équivalence décalage temporel - décalage en pixel sur la caméra, on peut remonter au délai entre les deux impulsions en mesurant la position du signal de SHG à la caméra (ou sur une barrette de photodiodes). Après traitement de l'image, un signal d'erreur peut être généré connaissant la position pour laquelle les impulsions sont synchrones. Ainsi une boucle de rétroaction peut être mise en place pour contrôler une ligne à retard motorisée et précise sur l'un des bras et activement maintenir la synchronisation.

Mesures : Une série de mesures de la stabilité temporelle du laser est présentée dans la Figure 1.7. La seconde harmonique est générée dans un BBO de type II de 100 μm . Un filtre FGB-37 A (Thorlabs) de bande passante 400-700 nm est placé à la suite pour ne garder que le 515 nm. On focalise ensuite la seconde harmonique (SHG) avec une lentille de focale 10 cm sur une caméra ThorCam CMOS (Thorlabs).

Avant de passer à la mesure, il faut calibrer le déplacement sur la caméra. En jouant sur le délai imposé par la ligne à retard, on trouve le maximum du signal de SHG. Ce maximum définit

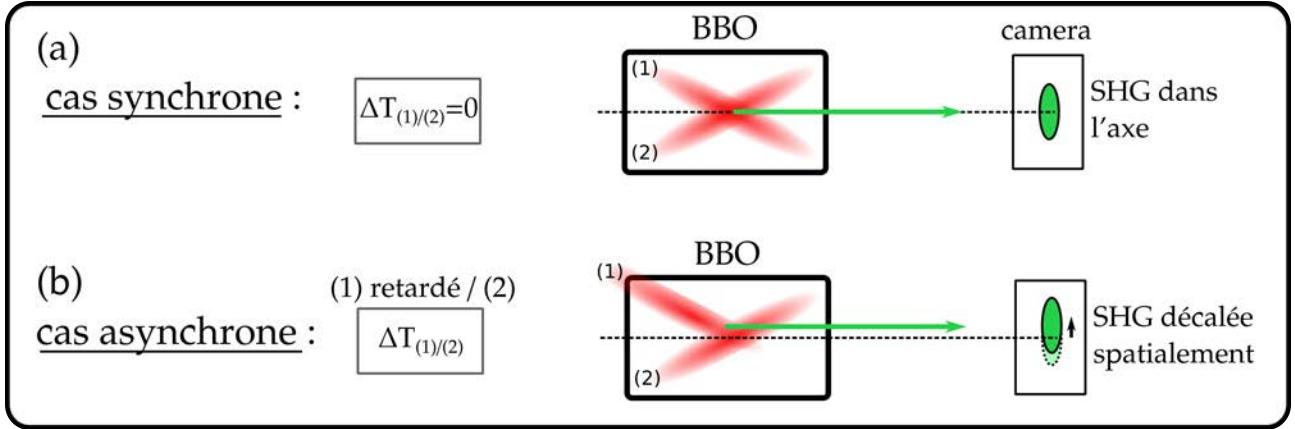


FIGURE 1.6 – Principe de la synchronisation spatiale mise en place dans le corrélateur croisé monocoup.

notre temps "zéro" où les impulsions sont synchrones et la position sur la platine micrométrique caractérise une compensation de la différence de marche et donc un délai nul. Pour chaque éloignement Δx de cette position, on connaît la différence de marche ajoutée ($2\Delta x$) dans un bras que l'on convertit en délai. La Figure 1.7(a) montre l'étape de calibration permettant de définir le retard que représente un décalage d'un pixel du barycentre du faisceau sur la caméra.

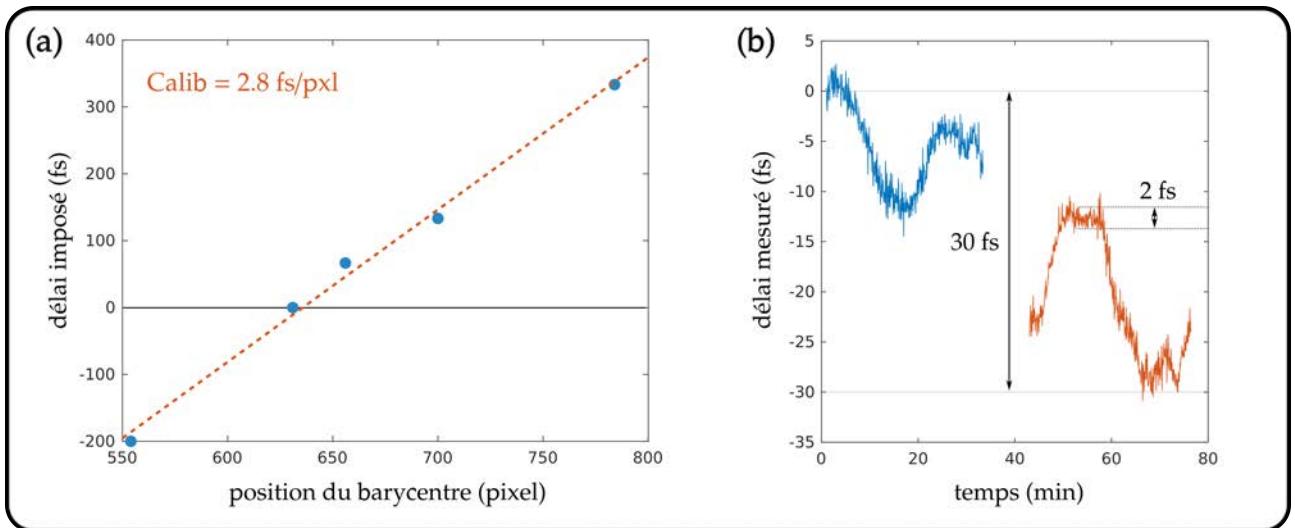


FIGURE 1.7 – Mesure de la désynchronisation naturelle des deux sources laser et de la fluctuation tir-à-tir. (a) Calibration du déplacement sur la caméra en fonction du délais imposé entre les sources par la ligne à retard micrométrique (10 μ m sur la platine \sim 67 fs de retard - aller-retour). Calibration = 2.8 fs/pixel. (b) Mesure du délai entre les deux sources au cours du temps. Environ 15 images sont enregistrées par seconde.

Après s'être replacé au zéro délai, on enregistre une image toutes les 4 secondes. L'évolution de la position du signal de SHG présentée en Figure 1.7 nous indique que sur environ 80 minutes, les deux sources se sont désynchronisées de ~ 30 fs, soit de plus de 20% de la durée d'une impulsion (130 fs) avec une fluctuation "tir-à-tir" ou *jitter* de l'ordre de 2 fs. Ceci indique également qu'en 5 heures, on peut perdre complètement la superposition temporelle de nos impulsions. Ceci n'est pas un problème si nos acquisitions sont rapides : Nous verrons au cours de cette thèse que certaines acquisitions sont très rapides notamment grâce au taux de répétition de notre laser (centaine de kHz). Dans un imageur de vecteur vitesse (VMI - premier détecteur

dont nous disposons), une acquisition dans les meilleures conditions est faite en 50 ms (temps d'exposition par image). Des acquisitions de 6000 images sont également réalisées, menant à un temps d'acquisition de 5 min. À cette échelle les deux impulsions sont décalées de 5 fs. À l'échelle de la durée des impulsions, ceci n'est pas contraignant.

En revanche, cette situation est problématique dans plusieurs cas :

- Dès que l'acquisition doit être répétée de manière systématique, un décalage temporel conséquent peut apparaître entre chaque acquisition si celles-ci sont espacées de quelques dizaines de minutes. En particulier, le changement de type de molécule dans notre cas (par exemple étudier deux énantiomères) est une opération qui peut durer entre 30 min et quelques heures. Pour pouvoir se retrouver dans les mêmes conditions à chaque acquisition, il faudrait systématiquement retrouver le temps "zéro". Là n'est pas l'idée d'une source synchronisée.
- Dans le cas d'une détection en coïncidence (deuxième détecteur dont nous disposons), une bonne statistique est obtenue à l'échelle de plusieurs heures voire journées. On comprend rapidement dans cet exemple que l'acquisition est impossible dans ces conditions et qu'une stabilisation active du délai sera nécessaire.
- Comme nous l'avons évoqué, l'objectif derrière cette stabilisation du délai est de pouvoir réaliser des expériences pompe-sonde avec de l'XUV. Nous verrons dans le chapitre 5 que des impulsions XUV de durée naturelle ~ 250 as peuvent être produites par la génération d'harmoniques d'ordre élevé. Ainsi pour réaliser des expériences pompe-sonde avec l'XUV, il nous faudra une stabilisation extrêmement précise puisque synchronisée idéalement à l'échelle du cycle optique. Il y a du chemin à faire...

Une seconde mesure de synchronisation est réalisée dans un cristal de KDP de type I de 5 mm d'épaisseur et avec cette fois un détecteur de position PDP90A à la place de la caméra. On a mesuré une désynchronisation de 90 fs en un peu plus d'une heure.

Projet de stabilisation active : Au cours de cette thèse, nous avons prospecté pour ajouter un schéma de synchronisation. J'ai accompagné Stéphane Petit dans cette démarche afin de proposer plusieurs variantes de stabilisation active du délai. Ces implémentations sont en projet dans le cadre de l'ANR SHOTIME obtenue en 2021 et qui nécessitera cette stabilisation des deux amplificateurs. Les deux schémas identifiés et qui auront besoin d'être comparés, sont expliqués ci-dessous.

Dans un premier temps, on pourrait utiliser la méthode de corrélation croisée en ajoutant une boucle de rétroaction sur la platine micrométrique gérant le délai entre les deux impulsions. On peut déterminer l'écart à la position initiale de la platine (temps "zéro") et lui envoyer une consigne proportionnelle à cet écart pour le corriger. Comme cette méthode nécessite un traitement d'image, elle ne pourra pas corriger des fluctuations rapides ($6 \mu\text{s}$ pour les fluctuations tir-à-tir entre autre), plus rapides que le temps d'analyse et de génération de la correction et s'en

trouve limitée aux fluctuations temporelles lentes de l'ordre de quelques secondes voire minutes.

1.1.3.2 Le BOC : Corrélation croisée balancée

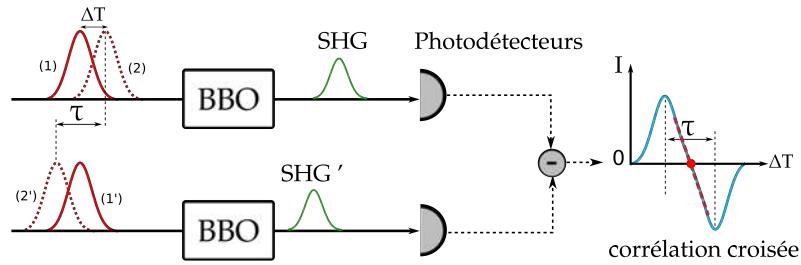
La seconde possibilité est présentée en Figure 1.8. Le principe est celui d'un *BOC* pour *Balanced Optical Cross-correlator* ou corrélateur croisé optique balancé (ou équilibré) que l'on retrouve dans les travaux suivants [Kim et al., 2012, Callahan et al., 2014, Casanova et al., 2016, Schibli et al., 2003].

La corrélation croisée optique fut introduite comme une méthode sensible pour mesurer le *jitter* temporel des lasers impulsifs. Cependant, les premières tentatives de mesures de haute précision étaient limitées par le bruit intrinsèque du détecteur utilisé pour enregistrer le signal. Pour réduire le signal d'erreur résultant, un schéma de corrélation croisée autobalancé a été proposé, réalisant une mesure différentielle de corrélation croisée. Ce signal différentiel est donc un signal où le bruit de fond s'annule et permet donc une meilleure sensibilité aux faibles variations et donc une meilleure précision des délais entre impulsions.

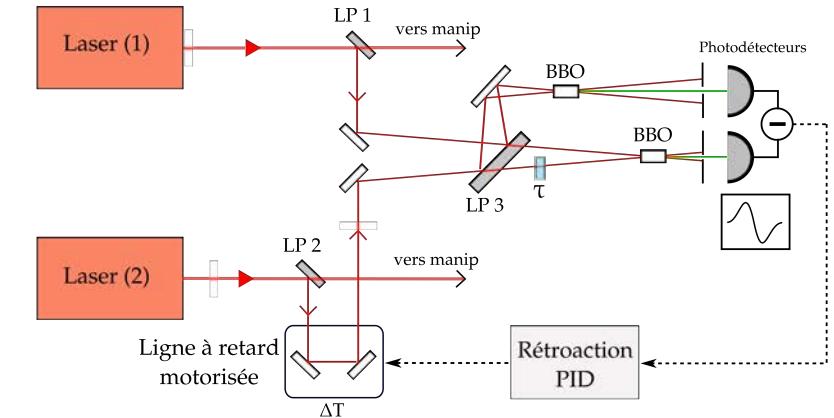
Pour comprendre le fonctionnement d'une corrélation croisée balancée, on peut se référer à la Figure 1.8(a) : on dispose de deux impulsions laser, notées (1) et (2), provenant respectivement des deux sources distinctes à synchroniser. Si elles ne sont pas synchronisées, ces deux impulsions sont décalées temporellement d'un délai relatif que l'on note ΔT . Les deux impulsions sont envoyées dans un cristal non linéaire (ici BBO) générant une impulsion dont la fréquence est la somme des deux fréquences mères. Dans notre cas, il s'agit d'un doublement de fréquence (SHG) car les deux sources sont de même fréquence. L'intensité du signal somme est proportionnelle à la superposition temporelle des deux impulsions dans le cristal doubleur. Cette intensité de SHG est détectée et convertie en signal électrique par une photodiode. Le signal obtenu est une corrélation croisée. Dans un second bras, une réplique de chaque impulsion mère notées (1') et (2') est envoyée et suit le même schéma de génération de seconde harmonique mais cette fois avec un délai fixé τ permettant l'échange temporel des deux impulsions : (2') en retard sur (1') contrairement au premier bras.

La différence entre l'amplitude de ces deux signaux de SHG est effectuée dans un module de deux photodiodes balancées en fonction du délai variable ΔT donnant la courbe bleu présentée à droite dans la Figure 1.8(a). Les signaux sont dits balancés lorsque la différence des deux signaux de SHG est nulle (point rouge sur le graphique) c'est à dire que la superposition temporelle entre (1)/(2) et (2')/(1') est égale. À partir de ce point zéro ou point de fonctionnement que l'on détermine au préalable, n'importe quelle fluctuation temporelle de l'une des sources induira un signal différentiel non nul du fait de l'échange temporel des impulsions. En effet, si on retarde (2) et (2') de la même quantité, (1) et (2) se superposent mieux, i.e. signal de SHG augmente alors que la superposition de (1') et (2') diminue. Les deux signaux de SHG ne sont donc plus égaux/balancés et on s'écarte du zéro de la trace du corrélateur.

(a) Schéma simplifié du BOC :



(b) Implémentation : Casanova et al. non colinéaire



(c) Montage colinéaire : partie doublage + détection

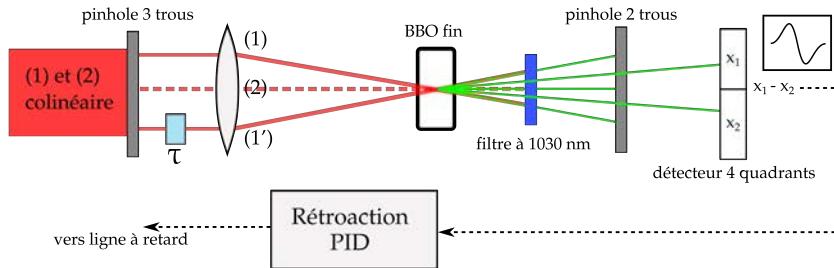


FIGURE 1.8 – Schéma de corrélation croisée balancée (BOC) permettant la synchronisation des deux sources lasers. L'encadré (a) montre succinctement le principe de fonctionnement du BOC : nous avons deux impulsions (1) et (2) séparées d'un délai variable ΔT provenant de deux sources à synchroniser et leurs répliques (1') et (2'). Un retard fixe τ sur l'un des 4 chemins optiques permet d'inverser le signe du retard entre les impulsions (1) et (2) dans un des bras. Le doublement de fréquence du signal par passage dans un cristal non linéaire (ici BBO) convertit le délai entre les deux sources en intensité de la fréquence somme générée qui se trouve être proportionnelle à la superposition temporelle des deux impulsions. La différence entre ces deux signaux de SHG en fonction du délai ΔT donne un profil passant par un zéro d'intensité (point rouge) quand les signaux de SHG ont la même amplitude. En tiret rouge, on trouve la zone de linéarité du signal différentiel avec le délai τ sur lequel il est possible d'effectuer un asservissement. Ce délai τ est contrôlé par l'épaisseur et l'indice des lames introduites sur l'un des quatre bras. (b) Schéma plus détaillé d'une implémentation possible dans une configuration non colinéaire à 4 bras. Les laser (1) et (2) partagent un oscillateur commun. LP sont des lames de prélèvement. Le délai τ est introduit par une lame de silice. Schéma fortement inspiré de [Casanova et al., 2016]. (c) Deuxième possibilité d'implémentation plus compacte car colinéaire nécessitant l'agrandissement du faisceau au préalable.

Autour du point de fonctionnement du BOC, le signal de sortie est linéaire avec le délai et la pente nous renseigne sur la sensibilité du montage (typiquement quelques 10 mV/fs). Dans un second temps, ce signal d'erreur servira de consigne à la ligne à retard précise motorisée dans une boucle d'asservissement à correction proportionnelle. On peut ainsi stabiliser activement le délai et ainsi synchroniser les deux sources.

Nota Bene : Le point de fonctionnement ne peut pas être fixé pour un délai ΔT nul. Plus les impulsions se superposent parfaitement, plus on perd en sensibilité du signal de SHG au petites variations de délais. En effet, proche du maximum des impulsions (profil gaussien), la variation d'intensité est plus faible que celle sur les flancs de l'impulsion. En considérant aussi le retard fixe τ ajouté sur l'autre bras, le corrélateur ne peut être balancé lorsque l'on a superposition exacte. Cela correspond en partie aux zones où l'on perd la linéarité du signal de sortie du BOC avec le délai et limite les performances de cette technique.

Il est prévu de tester un montage proche du montage non colinéaire de Casanova et al. (Figure 1.8(b)) dont une adaptation co-linéaire est proposé en Figure 1.8(c). [Casanova et al., 2016] ont préféré un montage non co-linéaire pour mesurer et stabiliser sur le long terme le jitter d'un amplificateur régénératif à l'ytterbium opérant à 100 kHz et délivrant des impulsions de 700 fs. Ce schéma a permis la stabilisation du jitter temporel à 5 fs (10 fs d'écart quadratique moyen et 60 fs pic-à-pic) avec une résolution de 300 as, sur plus de 10 heures de fonctionnement. En comparaison, l'enregistrement de la consigne de correction montre une compensation d'un jitter additif de 1.2 ps (variation en moins de 30 minutes), bien au-delà de la durée de l'impulsion et fortement corrélée avec la température de la dalle optique propre à l'amplificateur.

Où effectuer la stabilisation du délai est une question importante. En effet, le but n'est pas seulement d'avoir des sources synchrones mais de s'en servir, c'est-à-dire de conserver cette synchronisation jusqu'à l'expérience. Or entre les sources et les détecteurs de photoélectrons - lieu du pompe-sonde - nous disposons de quelques mètres de propagation et surtout de plusieurs optiques, constituant chacunes de nouvelles sources de désynchronisation. Idéalement, la synchronisation active devrait donc se faire au plus proche des détecteurs pour limiter toute nouvelle fluctuation du délai avant la zone d'interaction des impulsions avec les molécules.

1.1.4 Devenir du faisceau entre la stabilisation et l'expérience

Après toutes ces implémentations (dont certaines en projet), on peut s'intéresser aux modifications que l'on peut aisément imposer au faisceau pour nous permettre une variété d'expériences aux paramètres différents. Afin de bénéficier d'une durée fixe de 130 fs pour une même position de réseau dans les amplificateurs, les lasers sont toujours utilisés à leur pleine puissance. Ainsi pour contrôler la puissance et l'intensité souhaitée, une combinaison lame demi-onde et polariseur est insérée créant deux faisceaux de polarisation *s* via la réflexion et *p* via la transmission du polariseur d'intensité balancée. Les développements optiques essentiels sont ensuite :

- la modification de l'état de polarisation pour passer d'une polarisation linéaire en sortie de

laser à une polarisation circulaire/elliptique pour les expériences de PECD et de PEELD.

- doublement/triplement de fréquence et autres processus d'optique non linéaire pour augmenter l'énergie des photons tout en gardant un flux de photons suffisant pour photoioniser les molécules efficacement.
- la synchronisation/stabilisation de deux harmoniques d'une même source à l'échelle sub-fs.
- la post-compression des impulsions par élargissement spectral (dispersion non linéaire dans une fibre remplie de krypton associée à des miroirs à dérive de fréquence) permettant la réduction de la durée des impulsions de 130 fs à moins de 15 fs centrées à 515 nm.
- la production de rayonnement XUV ultracourt (as) par génération d'harmonique d'ordre élevé dans des gaz rares.

1.2 La détection et l'imagerie de photoélectrons

Une fois que le rayonnement voulu est obtenu, il me faut introduire le détecteur que nous avons principalement utilisé au cours de cette thèse ainsi que les méthodes d'acquisition et de reconstruction des images de photoélectrons.

1.2.1 Le spectromètre imageur de vecteur vitesse : VMI

Pour imager des distributions de photoélectrons, il est pratique commune d'utiliser une détecteur appelé spectromètre VMI pour *Velocity Map Imaging* ou Imagerie de vecteur vitesse dont le principe de fonctionnement a été présenté en 1997 par [Eppink and Parker, 1997]. Nous utilisons pour la suite l'acronyme VMI par abus de langage pour désigner le spectromètre et non la technique d'imagerie.

Ce détecteur permet de collecter l'ensemble de la distribution des photoélectrons émis via l'enregistrement d'une image 2D résolue en rayon (lié à l'énergie cinétique des particules) et en angle (seulement l'un des deux angles d'éjection) dans un représentation en coordonnées sphériques des moments cinétiques des photoélectrons. Cet instrument s'inspire grandement des techniques de spectroscopie de masse par temps de vol plus connue sous le nom de ToFMS pour *Time of Flight Mass Spectrometry* introduite par [Wiley and McLaren, 1955] pour la détection d'ions de masses différentes. Le ToFMS se compose de 2 électrodes : la première, une électrode le plus souvent pleine appelée Repeller, permet de repousser l'ensemble des charges vers le détecteur. La seconde électrode, à la masse, est une grille de mailles fines permettant la transmission des charges tout en imposant un champ électrique homogène. Étant accélérées par le même champ électrique, les charges/ions vont ensuite parcourir la zone L de temps de vol libre de champ, en un temps qui dépend de leur masse m et de leur charge q . En effet dans cette zone sans champ, avec une force en début de temps de vol commune à toutes les masses, la vitesse de vol des ions/charges est d'autant plus grande que leur masse est petite et que leur charge est grande. Cette disparité des temps d'arrivée sur le détecteur permet donc de séparer en temps et déterminer les différents ions produits en suivant leur temps d'arrivée $\propto \sqrt{\frac{m}{q}}$.

Dans un VMI, on retrouve le principe du Repeller repoussant les charges. Cependant, le champ électrique créé par les électrodes suivantes est un champ inhomogène correspondant à une lentille électrostatique permettant de projeter toutes les particules partageant un même vecteur vitesse en un même point du détecteur quelque soit le point d'émission de ce photoélectron (dans un volume typiquement $< 3 \text{ mm}^3$). Cette amélioration considérable donne une grande efficacité de détection sur 2π -stéradian avec non seulement accès à la distribution énergétique des particules mais aussi à leur distribution angulaire.

Pour comprendre plus en détail le fonctionnement du VMI, les sections suivantes décriront le VMI utilisé au cours de cette thèse et son fonctionnement.

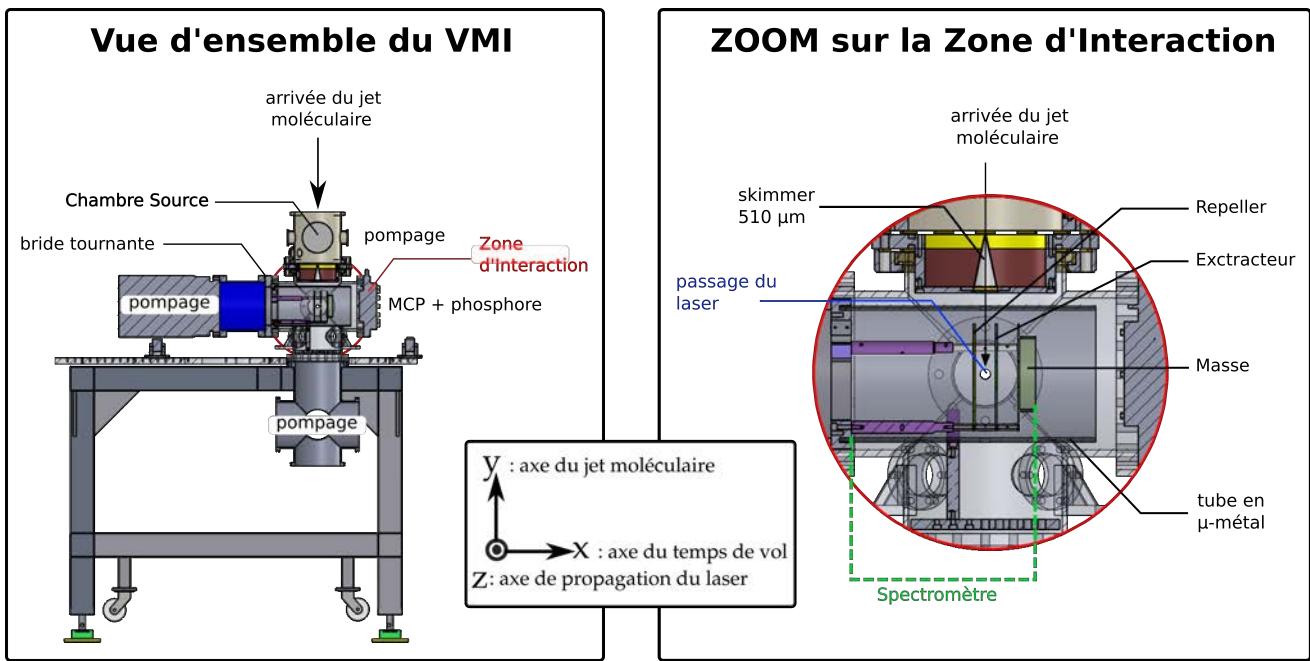


FIGURE 1.9 – Schéma global du VMI avec un zoom sur le spectromètre et la zone d'interaction.

1.2.1.1 La cible

Le VMI est majoritairement utilisé pour la spectroscopie de cible sous forme gazeuse. Tous les composés chiraux que nous étudions se présentent sous forme liquide ou solide, il faut donc procéder à une étape de chauffage du produit pour en récupérer les vapeurs saturantes. Pour ce faire, les composés sont mis dans des tubes à essais, plongés dans un bain-marie et connectés à la chambre principale du VMI par des tuyaux métalliques de 4 mm de diamètre intérieur chauffés par des rubans chauffants jusqu'à la chambre source sous vide. Pour éviter la condensation, le chauffage s'effectue en gradient de température typiquement de 70°C au début des tubes extérieurs au vide jusqu'à 90°C au niveau de la buse. Le tout est contrôlé par différents PID (boucle de rétroaction). Avec le gaz source, la pression de la chambre source monte jusqu'à quelques 10^{-5} mbar avec un pompage à 2×150 L/s. La chambre source est séparée de la chambre principale ou chambre d'interaction du VMI par un écorceur ou *skimmer* de 510 µm permettant un jet moléculaire relativement fin et concentré. Ceci évite de polluer inutilement le détecteur. Il est important pour optimiser la densité du jet moléculaire de bien aligner la buse et le *skimmer*. Le *skimmer* étant fixe, la buse est montée sur une platine de translation *x,y,z* pour un alignement fin. Le *skimmer* constitue par la même occasion un pompage différentiel entre la chambre source et la chambre d'interaction afin de conserver un vide nécessaire pour les mesures de quelques 10^{-7} - 10^{-8} mbar au niveau du détecteur. Le jet moléculaire fin et localisé va intercepter le faisceau laser focalisé pour former une zone d'interaction la plus petite possible et produire les photoélectrons à détecter.

1.2.1.2 Le spectromètre

La zone d'interaction est spécifiquement située entre les deux premières électrodes du spectromètre. En effet, le VMI repose sur le principe de lentille électrostatique et se compose d'un

empilement de trois électrodes parallèles au plan de détection, alimentées en haute tension de l'ordre du kV, séparées les unes des autres par des isolants en céramique (Figure 1.10). Cet ensemble d'électrodes a pour but la création du champ électrique statique permettant de séparer les électrons en fonction de leur vecteur vitesse. La première électrode appelée **Repeller** a pour but de repousser les charges en direction du détecteur. Pour la détection d'électrons, elle doit donc être polarisée négativement et la valeur de la tension appliquée V_{rep} détermine la distance au centre à laquelle le photoélectron arrive sur le détecteur en fonction de son énergie cinétique, et bien sûr l'énergie maximale de photoélectron que l'on peut détecter. Ici on comprend que le VMI donne des images de composantes concentriques dont chaque rayon R correspond à une énergie cinétique initiale E_{kin}^0 . Le rayon R est directement proportionnel à la vitesse v des produits détectés comme suit :

$$R \propto \sqrt{\frac{E_{kin}^0}{qV_{rep}}} \quad \rightarrow \quad R^2 \propto E_{kin}^0 \quad \rightarrow \quad R \propto v \quad (1.1)$$

Contrairement au Repeller, les deux électrodes suivantes sont trouées en leur centre pour permettre le passage des électrons et éviter les distorsions et brouillages d'images qui étaient inhérentes à l'utilisation des grilles au centre des électrodes. C'est dans l'absence de ces grilles dans un VMI que réside l'innovation majeure introduite en 1997 par Eppink *et al.* [Eppink and Parker, 1997]. La deuxième électrode appelée **Extracteur** agit comme une lentille et permet de focaliser les photoélectrons sur le détecteur, i.e. rendre les motifs les plus nets et les plus fins possible pour avoir la meilleure résolution et condition d'imagerie. La valeur de la tension appliquée sur l'extracteur V_{ext} dépend de V_{rep} et de la longueur du tube de temps de vol (voir Figure 1.10).

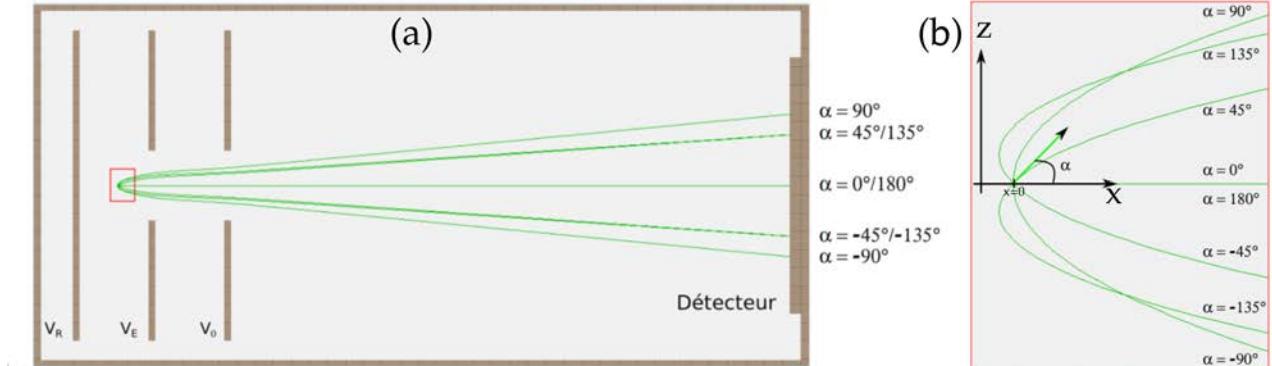


FIGURE 1.10 – Simulation sous SIMION des trajectoires au sein d'un VMI de 8 électrons émis avec une même énergie de 10 eV pour des angles de 0° , $+/- 45^\circ$, $+/- 90^\circ$, $+/- 135^\circ$ et 180° . Les tensions d'accélération utilisées sont respectivement de -2 kV et de -1,4 kV pour le Repeller et l'Extracteur. (a) Vue d'ensemble du VMI. Les électrons émis symétriquement par rapport au plan du détecteur ($x < 0$ et $x < 0$) impactent ce dernier au même point. (b) Zoom autour de la zone d'émission. Image tirée de la thèse de Charles Handschin.

La troisième et dernière électrode est reliée à la **masse**. Elle termine donc la zone où les charges sont soumises à un champ électrique et commence la zone de temps de vol, où les charges dérivent librement et leur mouvement dépend uniquement de la vitesse vectorielle

acquise jusqu’ici. Sur la longueur de vol, la distribution des photoélectrons subit un étalement transverse dépendant de l’énergie cinétique initiale des photoélectrons jusqu’à la focalisation sur le détecteur.

L’ensemble du spectromètre et de la zone de temps de vol est entourée d’un double tube en μ -métal afin d’isoler les charges des perturbations magnétiques extérieures pouvant ajouter un mouvement de giration/ de précession aux charges (partie magnétique de la force de Lorentz). C’est ce tube de μ -metal qui limite grandement les capacités de pompage de la chambre de détection. La pression résiduelle dans le spectromètre, avant d’y introduire du gaz cible, est de quelques 10^{-8} mbar avec un pompage secondaire par plusieurs pompes turbo-moléculaires de 900 L/s.

1.2.1.3 Le détecteur

Le détecteur actuellement utilisé (galette à microcanaux **MCP** et écran de phosphore) fut introduit par [Chandler and Houston, 1987] et fut rapidement adopté pour des détections 2D de charges. À leur arrivée au niveau du détecteur, les charges percutent une galette en céramique à microcanaux recouvertes d’un dépôt métallique et s’ensuit une réaction d’amplification du signal par avalanche électronique. Lors de l’impact d’une charge dans la galette, des électrons provenant du dépôt métallique contenu dans les microcanaux sont émis et sont accélérés par la tension de polarisation des MCP. Les électrons accélérés vont percer les parois des microcanaux et libérer de plus en plus d’électrons jusqu’à amplification du signal par un gain $\sim 10^4$. Pour un empilement de type chevron de deux MCP comme c’est le cas dans notre montage, on atteint un gain de $10^6 - 10^6$ permettant une meilleure efficacité de détection par l’écran de phosphore placé en sortie des MCP. L’écran de phosphore polarisé va convertir les électrons accélérés en photons qui seront finalement enregistrés par une caméra sCMOS-Hamamatsu placée derrière l’écran nous donnant accès aux projections 2D de la distribution angulaire de photoélectrons.

Il est important de noter que pour des expériences de PECD, la dimension pertinente est la direction de propagation du laser **z**. Le détecteur image le plan (**y,z**) et intègre suivant la direction **x** comme illustré sur la Figure 1.9.

1.2.1.4 Configurations

Au cours de ces 3 ans, le VMI et ses composants ont connu quelques modifications pour tenter de résoudre des problèmes d’imagerie ou s’adapter à de nouvelles expériences.

La configuration de base était très adaptée pour la détection de photoélectrons relativement peu énergétiques avec une longueur de vol de 500 mm entre la zone d’interaction et les MCP. Dans cette configuration, on pouvait détecter des photoélectrons ayant des énergies cinétiques jusqu’à 10 eV en appliquant 2 kV sur le Repeller (Figure1.11) et jusqu’à 20 eV pour 4 kV. Ce sont ces configurations qui furent utilisées pour les expériences de MANGO PEELD (chap. 2)

et d'ESCARGOT (chap. 4). Le chapitre 2 est une expérience multiphotonique (en champ faible $I = 10^{11} \text{ W/cm}^2$) et le Chapitre 4 est réalisé dans un régime d'interaction de champ fort avec $I = 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Dans les deux cas, la détection de photoélectrons ne dépasse pas 5-6 eV.

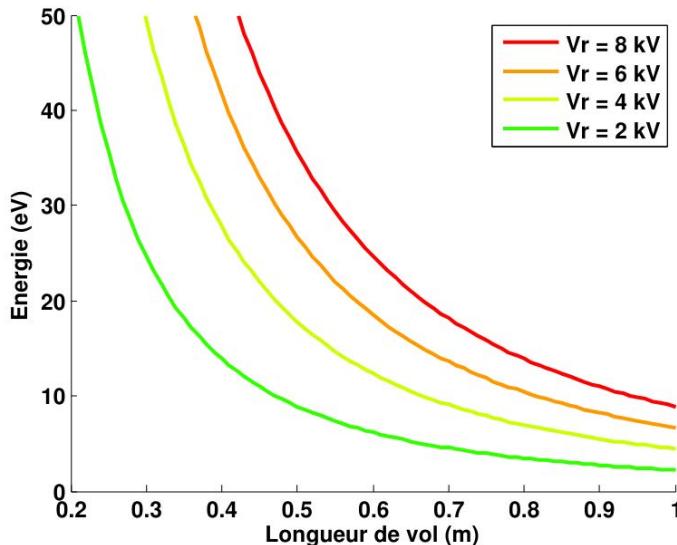


FIGURE 1.11 – Évolution de l'énergie cinétique des photoélectrons détectables par le VMI en fonction de la longueur de vol pour différentes valeurs de tension du Repeller V_r . Images tirées des simulations SIMION de la thèse de Charles Handschin.

Par la suite, les expériences de dichroïsme dans les photoélectrons rétrodiffusants en champ fort (chapitre 3) génèrent des photoélectrons qui acquièrent jusqu'à 10 fois l'énergie pondéromotrice du champ laser (jusqu'à 35 eV dans notre cas). Il a donc fallu étendre la plage cinétique de détection de notre VMI. Ne souhaitant pas utiliser des tensions plus importantes (pour cause entre autre de la Loi de Paschen qui entraîne des décharges entre les électrodes et le μ -metal) nous avons décidé de diminuer la longueur de vol de 500 mm à 150 mm, nous permettant de détecter jusqu'à plus de 60 eV. Les deux configurations externes sont présentées dans la figure 1.12.

Avant de procéder à ce changement de configuration, des mesures préliminaires ont été menées en champ intermédiaire à la limite du champ fort. Pour les intensités plus élevées ($\sim 10^{13} \text{ W/cm}^2$), nous avons observé l'apparition d'arcs électriques se formant sur les MCP 1.13(a) ainsi qu'une ligne horizontale au niveau de centre de la distribution. Dans un premier temps, les arcs apparaissaient de plus rapidement quand on augmentait l'intensité et subsistaient lorsque l'on coupait le laser (sur une échelle d'une dizaine de minutes). Nous avons testé l'hypothèse d'une fuite électrique en déconnectant tous les câbles électriques des jauge, en reconnectant le VMI à la masse. Nous avons aussi inversé la polarisation des MCP (pour repousser les électrons) et ce sans aucun impact sur la présence des arcs. En diminuant considérablement la pression de gaz dans le détecteur (concrètement en éloignant la buse du *skimmer*), l'apparition des arcs était retardée permettant ainsi des acquisitions sur 5 à 10 minutes. Mais en contre partie, le signal était faible et présentait par conséquent une moindre statistique. Ces conditions n'étaient pas optimales pour continuer les expériences. Nous avons par la suite ouvert et nettoyé le chambres à vide et autres composants du VMI, resserré et recentré le spectromètre dans l'hypothèse où

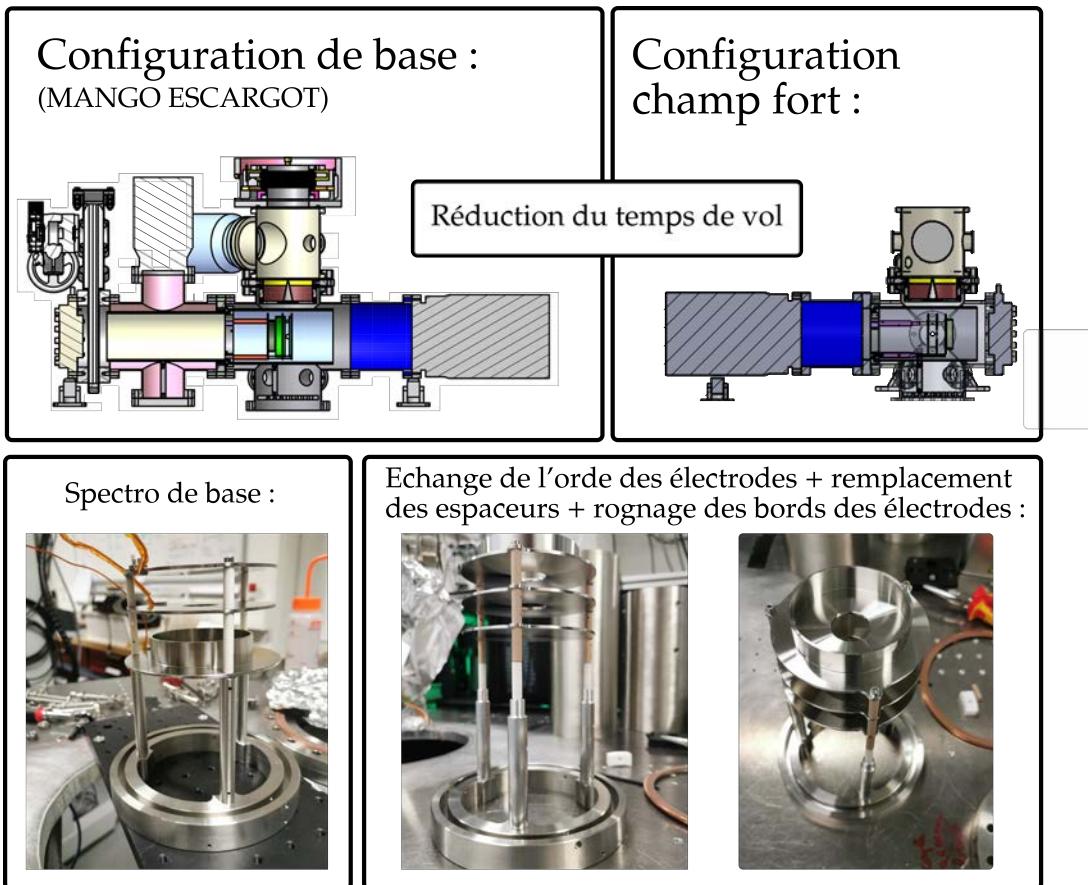


FIGURE 1.12 – Évolution de la configuration du VMI au cours de ma thèse avec réduction de la longueur de vol de 500 à 150 mm pour la détection de photoélectrons rétrodiffusés très énergétiques (plusieurs dizaines d'eV). Photos du spectromètre à l'origine puis du premier réarrangement avec rognage des électrodes.

ces arcs provenaient du laser interceptant le μ -métal ou les entretoises. Ces arcs étaient toujours présents.

Nous avons donc décidé de démonter le VMI pour procéder au changement de configuration non seulement de la longueur du VMI mais aussi de ses électrodes. Plusieurs modifications s'en suivirent :

- le nettoyage minutieux de chaque chambre et du spectromètre au bain ultrason et à l'acétone
- la reconfiguration du spectromètre avec de nouvelles entretoises en céramique.
- la réduction du tube de vol en supprimant une croix (chambre rose sur Figure 1.12) et pompes associées (équivalent 300 L/s).
- pour compenser ce pompage manquant, on a aussi rogné le contour des électrodes pour augmenter l'espace entre le μ -métal et le spectromètre et ainsi augmenter la conductance et de ce fait la capacité de pompage.
- enfin le remplacement des MCP qui étaient clairement endommagées.

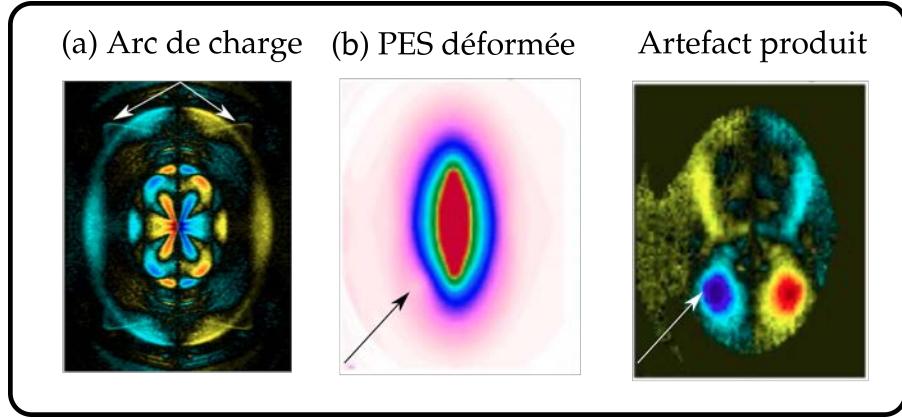


FIGURE 1.13 – Exemple de défauts d'imagerie rencontrés au cours de ces travaux.

Suite à cela, les arcs ont disparu mais de nouveaux problèmes étaient à considérer. En effet des distorsions de l'image apparaissent (1.13(b)) pouvant provenir de plusieurs effets (i) d'un mauvais alignement du centre spectromètre avec la zone d'interaction résultant en un astigmatisme de la lentille électrostatique, (ii) d'un astigmatisme dû à un mauvais alignement optique du télescope avant focalisation par lentille convergente de focale 200 mm à l'extérieur du VMI (iii) d'un champ magnétique perturbateur provenant d'une pompe turbomoléculaire à suspension magnétique Adixen, et enfin (iv) d'une déformation des lignes de champ par les connexions hautes tensions au bord des électrodes. Pour tenter de pallier à ces distorsions, nous avons remplacé les électrodes par de nouvelles électrodes contenant une collerette en bordure afin d'éviter les effets d'astigmatisme pouvant apparaître au niveau des raccords des électrodes aux bornes de tension et préserver ainsi les lignes de champ. Jusqu'à présent nous n'avons pas réussi à nous débarrasser de ce problème discuté en partie dans le chapitre 3 et une nouvelle configuration du spectromètre est en cours d'élaboration.

Un autre problème récurrent avec l'utilisation du VMI avec de fortes intensités laser est une ligne horizontale apparaissant au centre de la distribution résultant d'un volume d'ionisation trop long (longueur effective de Rayleigh du montage). En effet, la lentille de focalisation laser est placée en dehors du VMI et donc limite la distance focale minimale utilisable à 200 mm. Notre jet de gaz étant suffisamment large (4-6 mm estimé en regardant le signal/scannant la position de la lentille), le volume d'ionisation peut dépasser largement les 3 mm^3 de capacité d'imagerie d'un VMI et ainsi produire des photoélectrons tout le long d'une ligne horizontale, correspondant à la saturation de l'ionisation. La dernière configuration mise en place à l'été 2021 contient un miroir de focalisation de 75 mm placé sous vide réduisant considérablement la longueur de Rayleigh du laser à 50-100 μm .

1.2.2 L'inversion pBaseX

1.2.2.1 Historique et principe

Dans les spectromètres imageurs de photoélectrons comme le VMI présenté ci-dessus, la sphère 3D contenant les informations angulaires et énergétiques est projetée en 2D dans le plan de

détection. Une image typique obtenue dans un VMI est présenté en Figure 1.14(a), composée de cercles plus ou moins asymétriques (distribution angulaire variable, appelée anisotropie de photoélectrons) dont le rayon donne la vitesse finale des photoélectrons lors de l'ionisation. Si la symétrie du problème est suffisante (symétrie cylindrique), alors il est possible de reconstruire la distribution 3D à partir d'une projection 2D. C'est l'inversion d'Abel. Cette inversion n'est valide que dans les cas où le processus d'ionisation présente une symétrie cylindrique avec un unique axe de symétrie et qui est contenu dans plan de détection (contenant l'axe de propagation). C'est entre autre le cas de l'ionisation avec une polarisation linéaire, quand la polarisation est parallèle au plan du détecteur, et des polarisations circulaires pour lesquelles l'axe de symétrie est l'axe de propagation.

Pour reconstruire la distribution initiale à la source, soit la distribution en énergie et la distribution angulaire, l'image doit être *inversée*. Les méthodes de reconstruction antérieures comme la méthode dite d'*onion-peeling* [Manzhos and Loock, 2003] et la transformée inverse d'Abel [Bordas et al., 1996] avaient comme principaux inconvénients (i) une mauvaise gestion du bruit pouvant introduire des artefacts, ou encore, (ii) dans le cas d'algorithme d'ajustement itératif de la distribution initiale [Vrakking, 2001], une durée de convergence incertaine lorsque la distribution initiale est peu connue.

Dans la foulée, [Dribinski et al., 2002] introduisent la méthode Basex pour *Basis set expansion* qui semble gérer au mieux les difficultés rencontrées par les précédentes méthodes. Cette méthode nécessite une symétrie cylindrique de la distribution et se base sur l'ajustement de la projection expérimentale 2D par une combinaison linéaire de fonctions 2D-pseudo-gaussiennes connues.

Cette méthode s'est montrée bien plus précise et plus rapide que les précédentes bien que certaines informations restent inaccessibles, à 0° et 180° d'éjection du fait de l'accumulation du bruit sur la ligne centrale, angles qui s'avèrent critiques lorsque l'on étudie la chiralité et le PECD en champ fort.

En se basant sur cette méthode mais en utilisant un choix de coordonnées plus appropriées, passant ainsi des coordonnées cartésiennes aux coordonnées cylindrique, [Garcia et al., 2004] montrent qu'une meilleure résolution angulaire et énergétique est atteinte et que l'accumulation du bruit au sein d'un spot central ne dérange généralement pas l'analyse (voir Figure 1.14(b)) contrairement aux algorithmes antérieurs (c-d). C'est l'algorithme pBasex. Cet algorithme a été mis en oeuvre dans notre groupe par Baptiste Fabre et sera utilisé dans les chapitres 2 et 3. La base de fonctions utilisée pour réaliser l'inversion pBasex dans le cas d'ionisation multi-photonique est celle des polynômes de Legendre (en supposant un axe de symétrie cylindrique unique). La distribution angulaire de photoélectrons (PAD) alors reconstruite par la méthode pBasex s'exprime comme suit :

$$PAD_{p\text{Basex}}(R, \theta) = \sum_k \sum_l c_{kl} e^{-(R-R_k)^2/\sigma} P_l(\cos(\theta)) \quad (1.2)$$

avec θ l'angle d'éjection mesuré par rapport à l'axe de symétrie (la direction de propagation

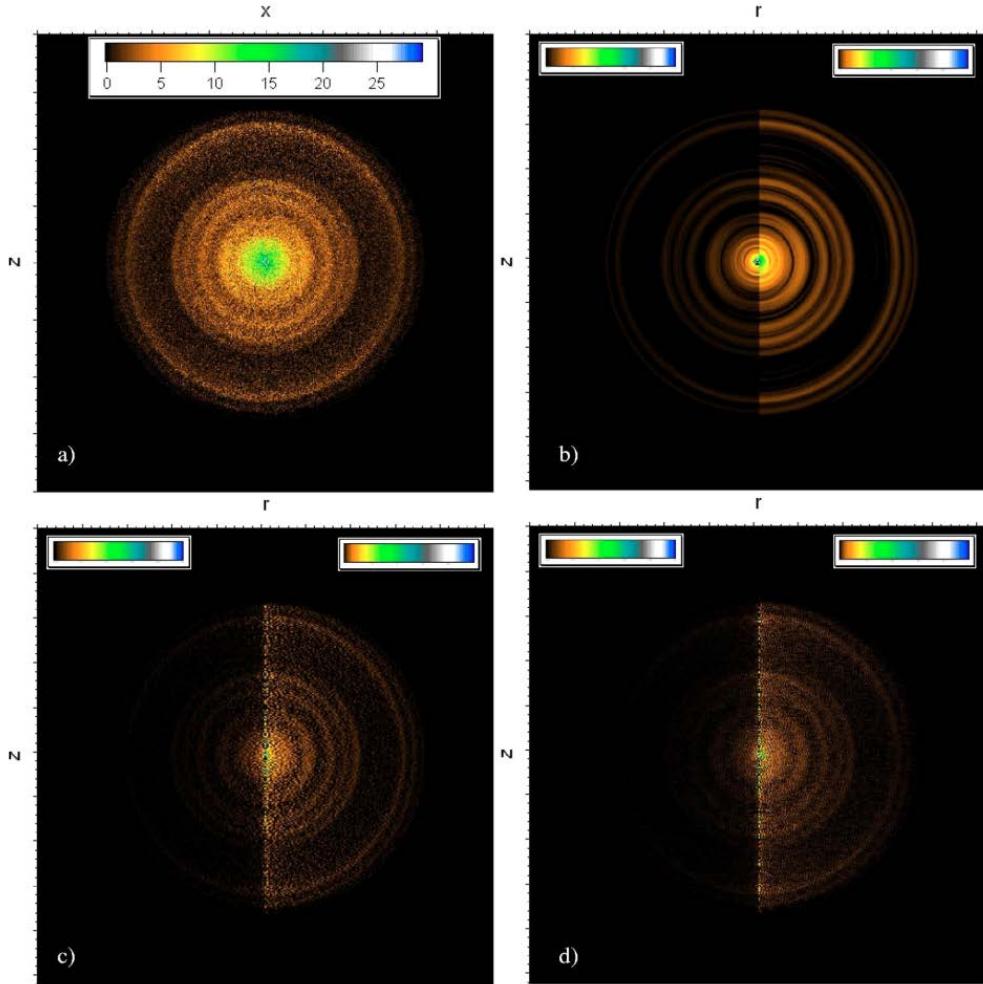


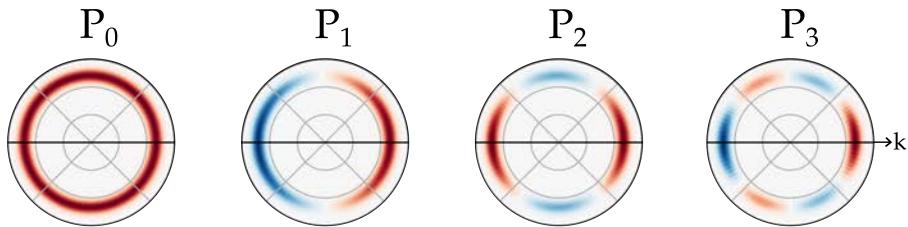
FIGURE 1.14 – Comparaison des différentes méthodes d'inversion d'une image simulée de photoémission induite par une polarisation circulaire en (a). Les images (b,c,d) montrent respectivement les résultats des algorithmes pBasex, Basex et Abel. Images extraites de [Garcia et al., 2004].

de la lumière dans le cas de lumière polarisée circulairement ou non polarisée, ou la direction de polarisation dans le cas d'une polarisation linéaire), R le rayon sur l'image, R_k représente le centre de la k^{ieme} gaussienne et σ sa largeur. L'ordre des polynômes de Legendre P_l est indiqué par la valeur de l . Selon le théorème de Yang, la distribution est entièrement décrite par les polynômes d'ordre l tels que $l_{max} \leq 2n$ où n est le nombre de photons inclus dans le processus d'ionisation. Enfin c_{kl} sont les coefficients d'ajustement qui minimisent les différences entre l'image expérimentale collectée par le spectromètre VMI et l'intégration le long de l'axe de temps de vol, de la distribution 3D-Pbasex reconstruite.

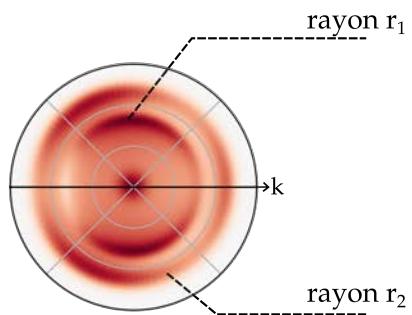
1.2.2.2 Exemple de décomposition en polynômes de Legendre :

La Figure 1.15(a) présente les quatre premiers polynômes de Legendre. La couleur encode un défaut de signal en bleu '-' et un excès de signal en rouge '+'. Le polynôme P_0 est isotrope et représente une base de signal sur laquelle vont se greffer les défauts et excès des distributions anisotropes des autres polynômes. C'est dans sa dépendance en R que l'on retrouve le spectre de photoélectrons.

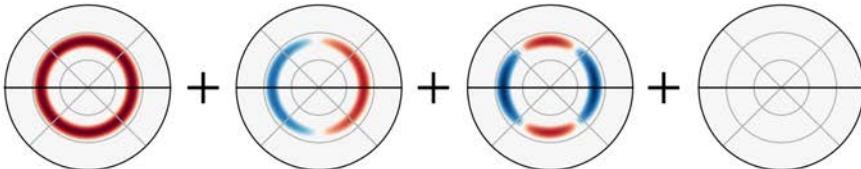
(a) Base de décomposition :



(b) Exemple :



$$r_1; 1.0 \times P_0 + r_1; 0.5 \times P_1 + r_1; -1.0 \times P_2 + r_1; 0.0 \times P_3$$



$$r_2; 1.0 \times P_0 + r_2; -0.25 \times P_1 + r_2; -0.25 \times P_2 + r_2; 0.5 \times P_3$$

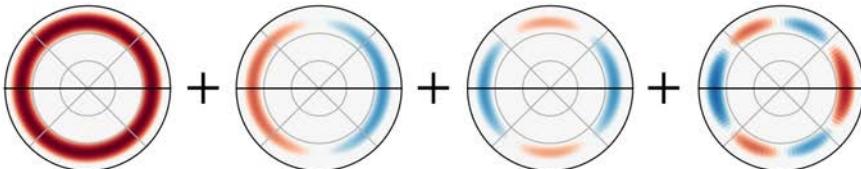


FIGURE 1.15 – (a) Base formée des quatre premiers polynômes de Legendre $P_{0,1,2,3}$ ($n=2$). (b) Exemple de décomposition d'une projection par une combinaison linéaire de ces polynômes. Illustration inspirée de la thèse d'Antoine Comby.

Les polynômes partagent quelques caractéristiques communes : (i) ils sont symétriques haut/-bas, (ii) leur ordre l indique le nombre de noeuds par hémisphère (haut ou bas) et informe déjà sur leur structure angulaire et enfin (iii) à chaque noeud est associé une alternance de signe (alternance entre excès et défaut de signal).

Les polynômes d'ordre pair et d'ordre impair présentent cependant des caractéristiques systématiques différentes. En effet, on remarque ici que les polynômes d'ordre pair P_0 et P_2 sont symétriques suivant \mathbf{k} , la direction de propagation du laser (horizontal ici). Ces polynômes seront donc utilisés pour décrire la partie symétrique d'une image de photoélectrons. À l'inverse, les polynômes d'ordre impair sont tous antisymétriques suivant la direction de propagation.

Ceux sont donc les polynômes qui vont nous permettre de caractériser les asymétries de photoélectrons que l'on retrouve dans des expériences de PECD dans les molécules chirales. Les polynômes d'ordre impair n'interviennent donc pas dans la description de systèmes achiraux ou d'interactions achirales (ionisation de molécules chirales avec une polarisation linéaire par exemple).

Un exemple de décomposition en polynômes de Legendre est fourni en Figure 1.15(b) où la distribution initiale de photoélectrons présente 2 composantes principales de rayons (et donc d'énergie) différents. Le rayon r_1 présente un profil asymétrique suivant \mathbf{k} . On sait déjà que les polynômes d'ordre impairs seront nécessaires à décrire cette distribution. Un ajustement linéaire des polynômes indiquent que sur une base P_0 s'ajoute une asymétrie avant/arrière de type P_1 ainsi qu'une composante symétrique mais anisotrope de type P_2 qui vient augmenter le signal autour de l'axe vertical et le creuser autour de l'axe horizontal. La rayon r_2 offre un autre exemple de combinaison où intervient également une composante asymétrique P_3 .

Nous avons introduit le pBasex dans cette section en spécifiant les conditions de symétrie nécessaires à la validité de la reconstruction 3D. En effet, la symétrie cylindrique permet de retrouver la composante de vitesse manquante dans les images du VMI (v_x le long de l'axe du temps de vol). Cependant, il existe de nombreux cas où la symétrie cylindrique est brisée. C'est le cas entre autre de l'ionisation par des polarisations elliptiques ou plus structurées mais c'est également le cas d'expériences de type pompe-sonde mélangeant des polarisations linéaires et circulaires. Dans ces cas, il existe d'autres façons d'obtenir la distribution 3D sans besoin de symétrie particulière. C'est notamment le cas de la Tomographie qui reconstruit la distribution 3D à partir de ses différentes projections 2D, où encore du COLTRIMS qui mesure directement le vecteur vitesse d'éjection des électrons en 3 dimensions mêlant détection spatiale et temps de vol. Ces deux cas font l'objet de la suite de ce chapitre.

1.2.3 La tomographie

La reconstruction tomographique se base sur l'acquisition d'un ensemble de projections 2D d'un objet afin d'en reconstruire l'apparence 3D. Le schéma présenté en Figure 1.16 explique le principe pour un objet quelconque ne présentant pas de symétrie cylindrique. La première orientation de l'objet donne la projection (a). En effectuant une rotation de l'objet d'un angle $\Delta\alpha$ autour de l'axe vertical contenu dans le plan de détection, on obtient une nouvelle orientation de l'objet par rapport au plan de détection fixe. Cette nouvelle orientation résulte en une projection différente (b). Par répétition de cette action, on balaye un angle de 360° afin d'enregistrer toutes les projections de cet objet. À partir de cet ensemble de projections, on procède à une transformée inverse de Radon qui rétablit la dimension manquante dans les projections et donne une reconstruction 3D de l'objet. C'est notamment le principe utilisé dans les imageries médicales de tomodensitométrie.

Dans le cas non plus d'un objet quelconque mais d'une distribution de photoélectrons dans un

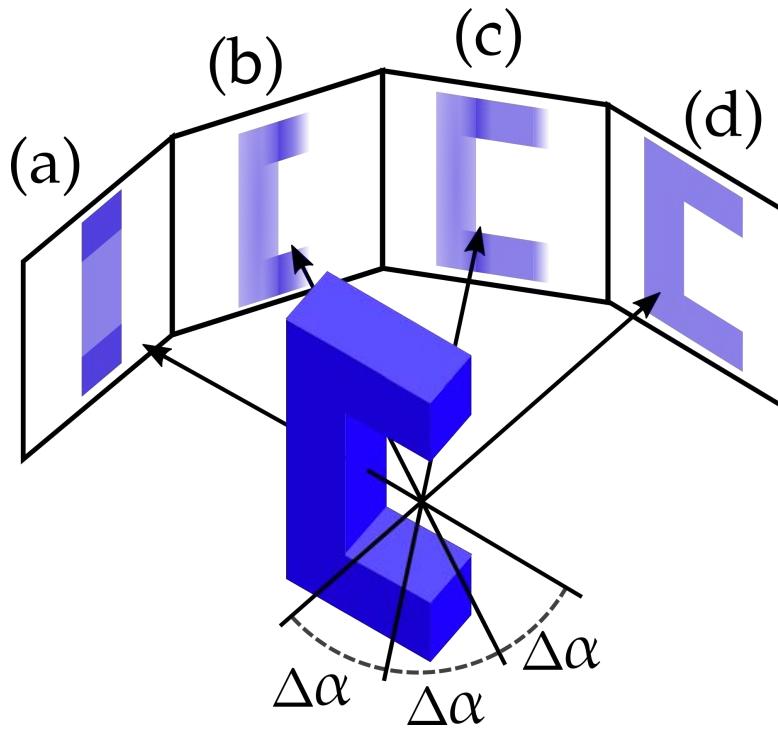


FIGURE 1.16 – Description du balayage angulaire donnant un ensemble de projections (a-d) d'un objet quelconque (sans symétrie cylindrique en particulier) obtenues pour une rotation de pas $\Delta\alpha$ autour de l'axe vertical. Inspirée de la thèse d'Etienne Bloch.

spectromètre VMI, le principe reste le même. En tournant la distribution 3D de photoélectrons autour de l'axe de propagation du laser, on peut imager les différentes projections et retrouver la distribution 3D originale comme représenté en Figure 1.17. Dans ce type de reconstruction, on ne pourra pas détecter et reconstruire des motifs ou structures de taille inférieure au pas angulaire entre chaque projection. Ceci constitue la principale limitation de la reconstruction tomographique qui peut manquer des structures fines de la distribution. La tomographie est une opération longue avec un laser de 1kHz de taux de répétition, mais ici à plus de 166 kHz de taux de répétition, c'est une solution très confortable à mettre en place.

C'est tout de même une méthode qui peut s'étaler dans le temps, à l'échelle de quelques heures si la quantité de signal est faible, durant lesquelles les paramètres d'acquisition doivent rester stables ce qui peut être compromis par la pression parfois instable du jet. Enfin c'est également une reconstruction qui nécessite un traitement à posteriori de l'acquisition contrairement aux mesures 3D directes dans le COLTRIMS où l'interface permet d'accéder aux distributions en temps réel et d'optimiser les paramètres directement sur le signal 3D. Ainsi par la reconstruction tomographique, on ne peut savoir que notre résolution est suffisante, ou que la quantité de signal est suffisante qu'après avoir enregistré toutes les projections et procédé à la transformée inverse de Radon. Dans les cas où l'on souhaite résoudre des structures fines de la distribution, on favorisera la mesure 3D directe fournie par le COLTRIMS.

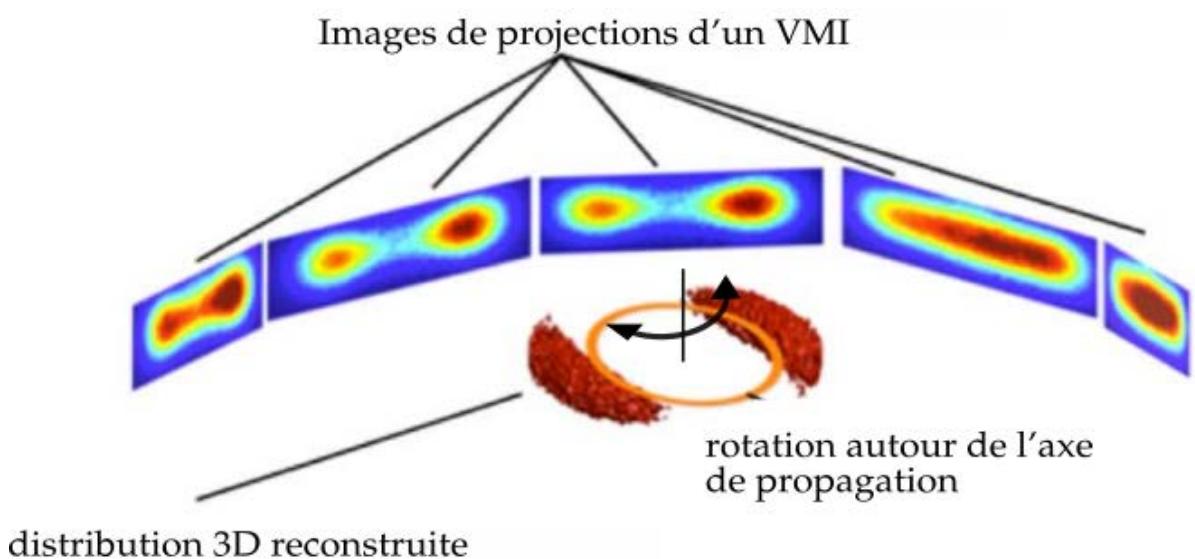


FIGURE 1.17 – Reconstruction de la distribution 3D de photoélectrons par méthode de tomographie dans un spectromètre VMI. Tirée de [Landsman et al., 2014]

1.2.4 COLTRIMS

Dans cette thèse, je n'ai pas été en charge d'expériences utilisant le spectromètre COLTRIMS, ma seule contribution étant la stabilisation d'un interféromètre dans le but de mesurer des données dans le spectromètre COLTRIMS et la compensation du champ magnétique terrestre par 4 petites bobines plates de Helmholtz (après cartographie par un tesla-mètre de ce champ). Ma spécialisation reste le VMI. Nous allons cependant rapidement décrire le dispositif COLTRIMS un détecteur de coïncidence électron/ion permettant entre autre d'obtenir leur distributions 3D réelles.

1.2.4.1 Principe

La détection en coïncidence consiste ici à retrouver les paires photoélectrons/photoions produits lors d'une ionisation pouvant être dissociative ou non. En combinant la détection spatiale à 2 dimensions avec la mesure du temps de vol, on accède à la distribution 3D (p_x , p_y , p_z) des moments des paires de photoions et photoélectrons associés. Dans le cas d'ionisation dissociative, la mesure du temps de vol permet de définir la masse des différents fragments. Ainsi la détection en coïncidence permet d'isoler les contributions associées aux différents fragments qu'il serait compliqué d'identifier dans un simple spectre de photoélectrons.

Cette méthode de détection demande d'imposer une porte temporelle d'acquisition dans laquelle l'ion et le photoélectron associé doivent être détectés. Ainsi cette fenêtre temporelle peut être déclenchée par le tir laser, la détection de l'électron ou encore la détection de l'ion. Dans le cas d'un déclenchement par laser (le plus simple à illustrer puisqu'il traite les détections dans l'ordre chronologique), si la détection d'un photoélectron est suivie de celle d'un photoion dans l'intervalle de temps imposé, alors on comptera une coïncidence ion/électron. Si l'un

des deux n'est pas détecté durant l'ouverture de la porte temporelle, alors cet évènement est "jeté" et on recommence au prochain tir laser. La détection en coïncidence permet de trier les contributions et de ne compter que les évènements d'ionisation voulus, elle permet donc également de grandement réduire le bruit de fond. La détection en coïncidence est réalisée dans notre cas par un détecteur que l'on appellera par abus de langage COLTRIMS (*COLD Target Recoil Ion Momentum Spectrometer*). Ce type de spectromètre permet d'accéder à un degré d'information supérieur au spectromètre VMI permettant de mesurer la vraie distribution 3D de photoélectrons et de photoions correspondants au même évènement d'ionisation par le biais d'un algorithme de reconstruction qui prend en compte les positions d'arrivée des charges sur le détecteur associé à leur temps de vol et connaissant les champs électriques et magnétiques appliqués. Ce champ magnétique est créé le long de l'axe de temps de vol des électrons par deux énormes bobines d'Helmhotz vendues et montées par la compagnie Roentdek. Ce champ permet de collecter les électrons d'énergie cinétique typiquement de plus de 3 eV.

1.2.4.2 Régime de coïncidence

Pour détecter en coïncidence, il faut cependant respecter certaines conditions :

- Isoler chaque évènement d'ionisation. En effet nous voulons détecter un ion et un électron provenant du même évènement. Si plusieurs évènements ont lieu pour un tir, on ne pourra pas démêler et associer correctement les bonnes paires d'électrons-ions. On se limite donc à moins d'un évènement par tir dans un premier temps. Cette limitation nous fait réaliser l'importance d'avoir une source à haute cadence pour avoir des temps d'acquisition décents pour une bonne statistique (de l'ordre du million de comptes).
- La seconde limitation est liée à la détection de l'ion : le temps de vol du photoélectron est le plus court (\approx ns) du fait de sa masse bien plus faible. C'est donc le temps de vol de l'ion qui limite le taux d'acquisition et définit notre fenêtre temporelle. Typiquement, le temps de vol de la fenchone (molécule chirale de prédilection du groupe-152 amu) est de l'ordre de $20\mu\text{s}$ malgré la faible longueur de TOF du spectromètre d'ion (4 cm). Or la cadence minimale de notre laser est de 166 kHz soit un tir toutes les $6\ \mu\text{s}$. L'ion est donc détecté après 3 et 4 tirs laser après l'ionisation réduisant encore le taux de comptage. En effet pendant ces 4 tirs, le détecteur "attend" l'arrivée de l'ion pour associer l'électron et recommencer une nouvelle détection. Dans ce mode de fonctionnement que nous choisissons, le détecteur est aveugle à tout autre évènement tant que la fenêtre d'acquisition de l'ion n'est pas fermée, soit tant que l'ion n'est pas détecté ou que le temps impari soit écoulé (ici de $25\ \mu\text{s}$). L'autre mode de fonctionnement correspond à une acquisition de tous les ions et électrons et à un traitement post-acquisition pour associer les bonnes paires. À 166 kHz, le taux de comptage maximal est donc de ~ 40 kHz dans notre mode de fonctionnement. Bien que le laser ait une cadence maximale de 2 MHz à puissance constante, on ne pourra pas travailler à une cadence supérieure à 40

kHz pour une fenêtre d'acquisition de 25 μ s.

L'exemple du déclenchement sur l'impulsion laser est la plus simple à illustrer mais ce n'est pas pour autant la meilleure. En effet, lorsque qu'une fenêtre temporelle est fermée, le prochain tir laser déclenche un nouvelle fenêtre. Or le régime de coïncidence nous impose d'avoir un évènement d'ionisation tous les 10 tirs soit 10% d'ionisation, il n'y a donc pas d'ionisation à tous les tirs laser. Une fenêtre est donc ouverte par le tir laser mais l'ionisation peut avoir lieu 1 ou deux tirs laser plus tard auquel cas on détectera un électron qui sera affecté à une vitesse fausse. De plus, on ne détectera pas l'ion dans la fenêtre de temps imparti et la coïncidence n'est donc pas comptée. Après fermeture de cette fenêtre, le schéma est répété nous faisant perdre beaucoup d'évènements.

On peut donc soit déclencher sur les ions ou sur les électrons, la stratégie optimale étant de déclencher sur les électrons qui ont le mérite de déterminer précisément le t=0 du temps de vol des ions.

Le COLTRIMS offre la possibilité de détecter en coïncidence mais ce n'est pas son seul régime de fonctionnement. En effet, comme nous pouvons déclencher un compte sur la détection d'un électron ou d'un ion au choix, on peut enregistrer uniquement les uns ou les autres en éteignant simplement l'autre détecteur. C'est d'ailleurs dans ce type de régime (détection d'électrons uniquement) que nous avons réalisé les mesures du chapitre 4. L'avantage de ce type de régime est que nous pouvons augmenter considérablement le taux d'acquisition (plus limité par le temps de vol de l'ion ou la condition de coïncidence) et donc diminuer le temps d'acquisition pour une même statistique.

1.2.4.3 Description du COLTRIMS

Le spectromètre :

Le spectromètre est constitué d'un ensemble d'électrodes annulaires (Figure 1.18) et d'une paire de bobines de Helmholtz qui vont guider les photoélectrons vers le détecteur. J'ai procédé à une cartographie du champ magnétique autour du COLTRIMS pour l'élaboration de 2 autres paires de bobines de Helmholtz, perpendiculaires à la première paire, afin de s'affranchir du champ magnétique terrestre et avoisinant qui perturbe la trajectoire des photoélectrons. L'empilement des 63 électrodes (8 pour les ions et 55 pour les électrons) crée un champ électrique homogène de 8 V/cm qui accélère les photoélectrons et photoions vers les détecteurs, alors que le champ magnétique de 8 gauss imprime aux photoélectrons un mouvement giratoire qui permet de recentrer les photoélectrons de plus grande énergie émis sur les côtés et d'augmenter l'angle solide de détection.

Les détecteurs :

Les détecteurs, situés aux extrémités du spectromètre, se composent chacun de 2 galettes à microcanaux (MCP) soumises à une différence de potentiel de 2400V afin augmenter l'efficacité de détection. La position d'arrivée est résolue par des lignes à retard placées à la suite des

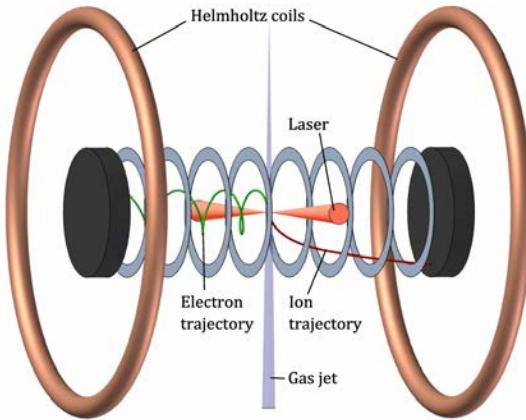


FIGURE 1.18 – Schéma du spectromètre COLTRIMS avec empilement d'électrodes et bobines de Helmholz influençant la trajectoire des charges.

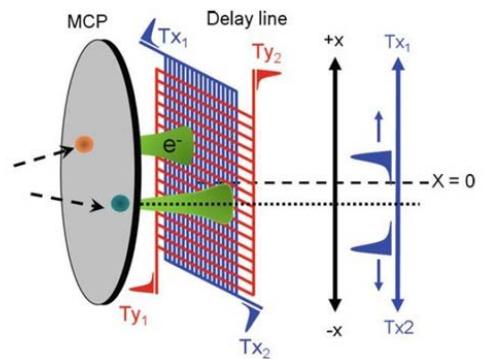


FIGURE 1.19 – Détection de la position d'impact : Fonctionnement des lignes à retard.

MCP à un potentiel plus élevé pour attirer les électrons. On dénombre 3 lignes à retard pour les électrons et 2 pour les ions (en réalité 6 et 4 puisque chaque ligne possède sa référence). Chaque ligne fait des allers-retours espacés de 1 mm le long d'un axe de détection (voir ligne rouge et ligne bleue en Figure 1.19). L'impact du paquet d'électrons issu des MCP génère deux impulsions dans la ligne qui se propagent en sens inverse jusqu'aux deux extrémités de la ligne. La différence entre les temps d'arrivée des deux impulsions aux deux extrémités de la ligne permet de remonter à la position de l'impact. Le jeu des multiples lignes à retard permet déterminer la position avec une précision $\approx 100 \mu\text{m}$.

Le vide et le jet :

Un système de vide secondaire poussé est nécessaire ($\approx 10^{-9} \text{ mbar}$) dans la chambre d'interaction pour réduire suffisamment l'ionisation du gaz résiduel. Nous avons élaboré et installé un système de chauffage asservi le long du trajet du gaz jusqu'à la sortie de la buse pour éviter la formation d'agrégats ou l'obstruction de la buse par condensation de liquide. Quelques bars de gaz porteur emportent les molécules d'intérêt injectées dans le COLTRIMS par une buse de $30 \mu\text{m}$ de diamètre créant un jet supersonique (degrés de liberté internes, rotationnels et vibrationnels, gelés dans un tel jet). Le jet d'une densité estimée à $10^{10} \text{ molécules/cm}^3$ est alors composé d'1% de molécules d'intérêt. Une fraction de ce jet entre dans la chambre de détection par un *skimmer* de $200 \mu\text{m}$ pour limiter la dimension du jet au niveau de la zone d'interaction ($\sim 2.5 \text{ mm}$). Le jet non ionisé est collecté par deux petites chambres pompées en aval de la zone d'interaction que l'on appelle "dump" pour ainsi réduire la pression résiduelle dans la zone d'interaction. L'un des prochains objectifs est de monter un second *skimmer* sur ce montage, pour réduire le volume d'ionisation en XUV.

La Figure suivante 1.20 montre une vision d'ensemble extérieure de notre bâti expérimental COLTRIMS fourni par la société RoentDeck et construit par Etienne Bloch au cours de sa thèse.

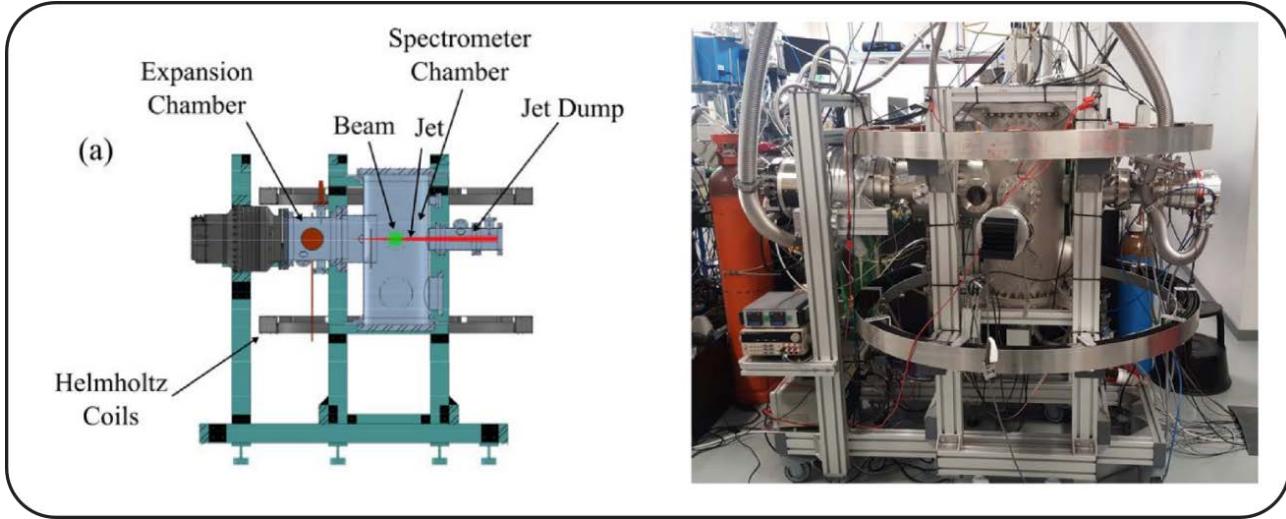


FIGURE 1.20 – Vision globale du spectromètre COLTRIMS.

Conclusion

Nous disposons donc d'un système laser performant capable d'atteindre différents régimes d'ionisation (multiphotonique et tunnel) que nous étudions par le biais d'une variété d'instruments de détection et de méthodes d'analyse présentées ici. Les chapitres qui vont suivre présentent donc les différents projets que j'ai pu entreprendre au cours de cette thèse.

Chapitre 2

MANGO PEELD - Investigation des états intermédiaires résonants et extension du dichroïsme circulaire de photoélectrons

« *C'est pas les molécules chirales, c'est moi.* »

,

Contexte des travaux et contributions : Les données expérimentales ont été acquises principalement par Valérie Blanchet en mars 2019. Nous avons pu profiter d'une source de longueur d'onde variable pour une courte période d'essai, ainsi nous avons accumulé un maximum de données. Dans ces travaux, ma responsabilité porta principalement sur l'ensemble du traitement, analyse des données et présentation des résultats, qui ont mené à de nombreuses discussions de groupe notamment avec les théoriciens (Bernard Pons, Baptiste Fabre) pour identifier et comprendre les phénomènes révélés par ces travaux.

2.1 Contextualisation : REMPI et anisotropie d'excitation	51
2.1.1 PECD en régime multiphotonique résonant	51
2.1.2 Anisotropie d'excitation	53
2.1.3 Excitation à deux photons	54
2.2 État de l'art sur la spectroscopie de la fenchone et son PECD	55
2.2.1 Pulm et al. 1997 : CD d'absorption et calculs DFT/SCI	55
2.2.2 Kastner et al., 2017-2020 : fs-REMPI PECD et haute résolution ns-REMPI	56
2.2.3 Singh et al. 2020 : ps-REMPI et calculs TDDFT	58
2.2.4 Récapitulatif et intérêt	59
2.3 Montage et analyse	60

2.3.1	Le Mango	60
2.3.2	Détails expérimentaux	61
2.3.3	Le PEELD	63
2.4	Calculs théoriques	67
2.5	Comparaison du PECD et du PEELD : vers un enrichissement spectroscopique	69
2.5.1	Balayage de la longueur d'onde et étude des résonances des états intermédiaires	72
2.6	Étude détaillée des transitions en longueur d'onde	76
2.6.1	Transition entre excitation de l'état de Rydberg 3s seul et des états de Rydberg 3s-3p	77
2.6.2	Apparition des états 3d au seuil	81
2.6.3	Excitation au delà du seuil des états 3d	81
2.7	Ouverture du PEELD à la spectroscopie femtoseconde	85
2.8	Conclusion	85

2.1 Contextualisation : REMPI et anisotropie d'excitation

2.1.1 PECD en régime multiphotonique résonant

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'ionisation de la fenchone par absorption de 3 photons, dont 2 permettent une excitation résonante et le dernier photon l'ionisation ("Resonance Enhanced Multiphoton Ionization", REMPI 2+1). Comme nous l'avons vu en introduction, ce régime d'ionisation peut faire intervenir des états électroniques résonants qui serviront d'états intermédiaires dans le processus d'ionisation. Le PECD est fortement influencé par l'implication d'états électroniques résonants. D'une part, le processus d'excitation par absorption de deux photons est anisotrope, et sélectionne ainsi préférentiellement certaines orientations moléculaires. D'autre part, l'électron ionisé ne provient pas de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO), mais d'un état de Rydberg beaucoup plus diffus. Un exemple notable est donné par le cas du camphre. La Figure 2.1 compare le PECD obtenu en ionisation à 1 photon avec le PECD obtenu par un processus REMPI à 2+1 photons (Figure 2.1(b)). Ces deux PECD sont très différents. On observe une asymétrie avant/arrière dans la distribution de photoélectrons bien plus faible de l'ordre de 3% dans le cas à 1 photon, comparée à une asymétrie proche de 10% en passant par un état résonant (l'état de Rydberg 3s en l'occurrence). Au delà de cette augmentation de l'asymétrie, on remarque que la distribution angulaire des photoélectrons peut être fortement modifiée. Dans le cas à un photon, on passe d'une asymétrie avant/arrière simple avec plus de photoélectrons émis vers l'arrière dans le cas du 1R,4R-(+)-camphre (Figure 2.1(a)). Cette asymétrie est entièrement décrite par un polynôme de Legendre impair d'ordre 1, $P_1(\cos \theta)$. Dans le REMPI (Figure 2.1(b)), l'asymétrie s'enrichit de nœuds et d'une alternance de signe qui ne peut plus être décrite uniquement par $P_1(\cos \theta)$ mais par une combinaison de $P_{1,3,5}(\cos \theta)$ avec une domination de $P_3(\cos \theta)$ ici. En effet, l'utilisation de 3 photons pour l'ionisation autorise un transfert plus important de moment angulaire. La distribution angulaire se doit dès lors d'être décrite par les polynômes de Legendre d'ordre supérieur jusqu'à $2N=6$ ici avec $N = 3$, le nombre de photons utilisés dans le processus d'ionisation.

En s'intéressant un peu plus à l'aspect résonant du REMPI-PECD, on peut découpler l'ionisation à N photons en deux étapes N=M+P :

- l'absorption de M photons pour peupler un état de Rydberg résonant dans une première étape d'excitation.
- l'absorption de P photons pour ioniser depuis cet état intermédiaire.

Ce découplage en étape d'excitation puis d'ionisation a été traité de manière théorique par [Goetz et al., 2017]. Ils ont montré que la distribution anisotropique des molécules photoexcitées affecte fortement le PECD en particulier par l'augmentation de la contribution des polynômes de Legendre d'ordres supérieurs dans la décomposition angulaire de la distribution de photoélectrons. Ces prédictions théoriques ont par la suite été confirmées par [Beaulieu et al., 2018] dans une expérience à deux couleurs de type pompe-sonde afin de découpler l'étape d'excitation

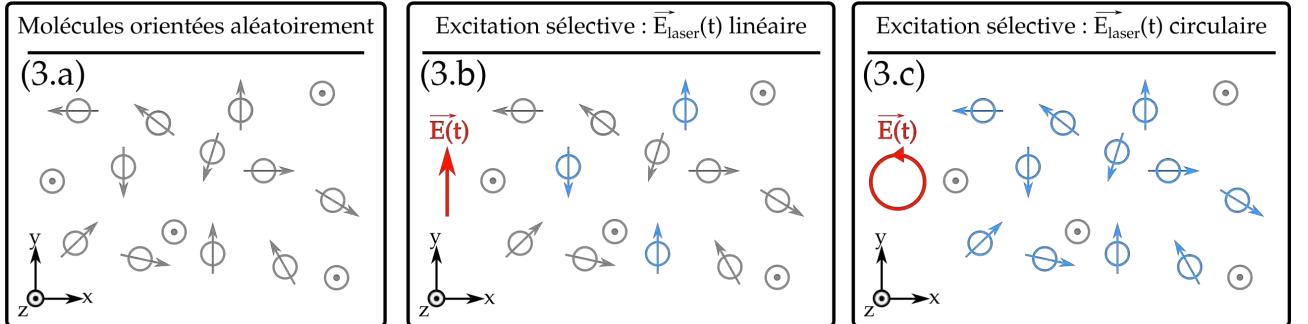
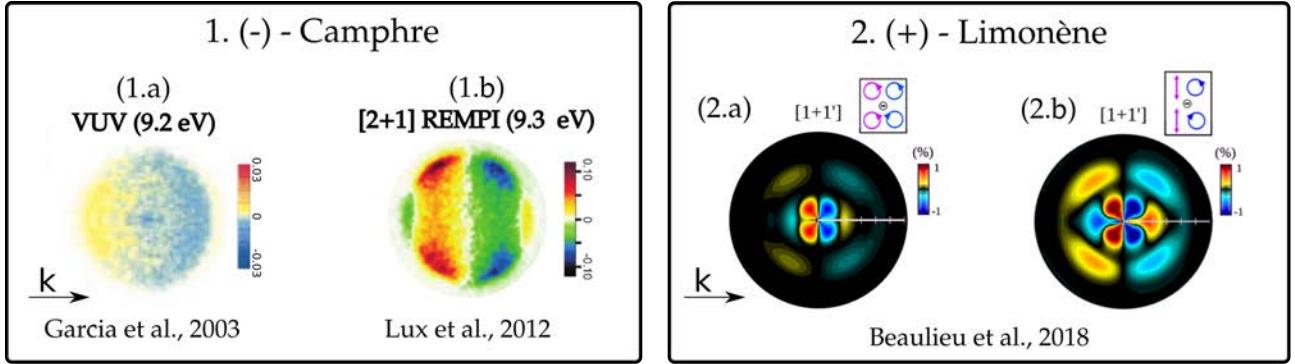


FIGURE 2.1 – 1. PECD comparatif dans le 1R,4R-(+)-camphre en régime d'ionisation à 1 photon (1.a) vs. régime multiphotonique REMPI (2+1) (1.b). \vec{k} donne la direction de propagation de la lumière. (1.a) Projection 2D du PECD expérimental tiré de [Garcia et al., 2003] en ionisation à 1 photon VUV à 9.2 eV. L'image est obtenue en faisant la différence $\text{PECD} = \text{LCP} - \text{RCP}$ avec LCP(RCP) étant une projection 2D de la distribution de photoélectrons enregistrée en coïncidence pour une polarisation circulaire gauche (droite). (1.b) Projection 2D du PECD expérimental antisymétrisé du 1S,4S-(-)Camphre tiré de [Lux et al., 2014] en ionisation multiphotonique REMPI à 2+1 photons à 398 nm équivalent à 3×3.1 eV, soit 9.3 eV. 2. Étude tirée de [Beaulieu et al., 2018] sur le rôle des états intermédiaire dans le REMPI-PECD dans le (+)-limonène pour une ionisation de type pompe-sonde à deux couleurs où la polarisation des deux impulsions est indépendamment contrôlée. (2.a) Excitation à 1 photon circulaire à 199 nm et ionisation à 1 photon circulaire à 402 nm. (2.b) Excitation à 1 photon linéaire à 199 nm et ionisation à 1 photon circulaire à 402 nm comme en (2.a). 3. Illustration de l'excitation sélective d'une classe de molécule (bleu) par un champ laser $\vec{E}(t)$ (rouge). (3.a) Ensemble de molécules distribuées et orientées aléatoirement, représentées par leur moment dipolaire de transition dans l'espace à 3D. (3.b) Photosélection (bleu) d'un axe d'orientation moléculaire par un champ électrique linéaire (rouge). (3.c) Photosélection d'un plan d'orientations moléculaires par un champ électrique circulaire.

de l'ionisation. Dans ce schéma REMPI 1+1', un photon à 199 nm (6.2 eV) est utilisé pour l'excitation dans un état de Rydberg puis un photon à 402 nm (3.1 eV) pour ioniser, i.e. émettre l'électron depuis l'état de Rydberg dans le continuum d'ionisation. La Figure 2.1(2.a-b) montre le PECD mesuré dans le (+)-limonène dans deux configurations de polarisation distinctes dans ce même schéma de REMPI 1+1'. La sous-Figure (2.a) montre le PECD obtenu quand le photon excitant/pompe et le photon ionisant sont tous deux circulaires. On observe un PECD structuré de noeuds reflétant bien le caractère multiphotonique de l'ionisation. En modifiant maintenant l'étape d'excitation avec un photon de polarisation non plus circulaire mais linéaire (sous-Figure 2.b), on observe que la forme et le signe de l'asymétrie sont similaires mais que le PECD des électrons de plus haute énergie est amplifié d'un facteur supérieur à 2. L'inversion pBasesx révèle que cette amplification du PECD est majoritairement lié à une augmentation du coefficient b_3 caractérisant la proportion du polynôme de Legendre d'ordre 3 P_3 dans la distri-

bution de photoélectrons. Ces coefficients b_n seront plus clairement présentés dans l'équation 2.2.

2.1.2 Anisotropie d'excitation

On peut expliquer cet effet en terme d'anisotropie du processus d'excitation : En effet si l'on considère un ensemble de molécules orientées aléatoirement dans l'espace 3D comme schématisé en sous-Figure 2.1(3.a), l'étape d'excitation va venir sélectionner et exciter préférentiellement une certaine classe de molécules dont le moment de transition est parallèle au champ. Une excitation par une polarisation linéaire (sous-Figure 2.1(3.b)) va ainsi sélectionner préférentiellement les molécules dont l'orientation est telle que leur moment dipolaire est parallèle au champ laser linéaire. Cette configuration d'excitation sélectionne un axe d'orientation moléculaire (en bleu). En revanche, lorsque l'excitation est réalisée par un photon polarisé circulairement, ce sont toutes les molécules dont l'orientation du dipôle de transition est compris le plan de polarisation qui sont sélectionnées (sous-Figure 2.1(3.b)). Bien que le PECD soit un effet qui survit à l'orientation moléculaire aléatoire, il résulte quand même de la somme incohérente sur l'ensemble des orientation moléculaires photosélectionnées. Il n'est donc pas étonnant d'observer un signal de PECD variable quand on sélectionne des classes d'orientations moléculaires différentes lors de l'étape d'excitation.

L'influence de l'anisotropie d'excitation rend le processus de REMPI-PECD très sensible à la polarisation de la lumière. Dans un régime d'ionisation à un photon, l'asymétrie avant/arrière dans la distribution angulaire de photoélectrons évolue linéairement avec la proportion de photons polarisés circulairement dans le rayonnement ionisant que l'on quantifie par le troisième paramètre de Stokes S_3 [Garcia et al., 2003, Nahon et al., 2006].

Afin d'éviter toute confusion, nous allons présenter les conventions utilisées dans cette thèse concernant le sens de rotation de la lumière :

- Pour déterminer si une polarisation circulaire est droite ou gauche, il faut choisir un point de vue (source ou cible) et appliquer les définitions. Dans l'ensemble de ce manuscrit, on se placera du point de vue de la cible. Ainsi une polarisation est circulaire droite (RCP) lorsqu'elle tourne dans le sens horaire et une polarisation est circulaire gauche (LCP) lorsqu'elle tourne dans le sens anti-horaire au cours du temps. Le sens de rotation s'inverse quand on se place du point de vue de la source.
- le sens de rotation du champ est caractérisé par une première grandeur discrète appelée hélicité prenant les valeurs '+1' pour une polarisation circulaire gauche et '-1' pour une droite.
- le degré de polarisation circulaire d'un rayonnement est quantifié par le troisième paramètre de Stokes S_3 . Il caractérise la proportion de photons de polarisation circulaire dans le rayonnement et évalue la prépondérance de photons en polarisation circulaire droite.

Ainsi S_3 est positif égal à +1 dans le cas d'une polarisation circulaire droite et vaut -1 pour une polarisation circulaire gauche pure. Les valeurs intermédiaires caractérisent les polarisations elliptiques (et linéaire à $S_3 = 0$). L'hélicité et S_3 sont donc des grandeurs de signe opposé.

Dans le REMPI, l'anisotropie résultant de la photoexcitation d'un ensemble moléculaire orienté aléatoirement est différente si l'on photoexcite les molécules avec une polarisation linéaire ou circulaire comme expliqué précédemment. Le contrôle de l'ellipticité du laser offre donc la possibilité de contrôler la sélection des molécules. Sachant que le PECD est sensible à l'orientation moléculaire, le PECD peut augmenter de manière non linéaire avec S_3 [Lux et al., 2014, Miles et al., 2017] mais aussi de manière non monotone [Comby et al., 2018, Comby et al., 2020]. En jouant sur l'anisotropie d'excitation, le dichroïsme elliptique de photoélectron (PEELD pour "PhotoElectron Elliptical Dichroism") devrait être très sensible aux différents états intermédiaires impliqués dans le REMPI. En effet, sachant que les moments de transition vers chacun de ces états intermédiaires sont distincts, l'excitation va pouvoir favoriser différentes transitions pour différents états de polarisation que l'on contrôle. Le signal asymétrique du PEELD se trouve donc enrichi de ces nouvelles contributions.

2.1.3 Excitation à deux photons

Les moments de transition depuis l'état fondamental vers les états électroniquement excités ne sont pas les mêmes en polarisation linéaire, elliptique ou circulaire du fait du tenseur d'absorption d'ordre 2 entre l'état fondamental S_0 et l'état électronique excité final $|f\rangle$. Dans l'approximation dipolaire électrique ($e^{ik \cdot r} = 1$), la force d'oscillateur à l'ordre 2 est proportionnelle au carré du terme [Goetz et al., 2017] :

$$M^{f,S_0} \propto \sum_n^{\infty} \frac{\langle f | \hat{e}_2^{mol} \cdot \mathbf{r} | n \rangle \langle n | \hat{e}_1^{mol} \cdot \mathbf{r} | S_0 \rangle}{E_{S_0} + \omega - E_n} + \frac{\langle f | \hat{e}_1^{mol} \cdot \mathbf{r} | n \rangle \langle n | \hat{e}_2^{mol} \cdot \mathbf{r} | S_0 \rangle}{E_f - \omega - E_n}$$

$$\propto \sum_n^{\infty} \frac{\hat{e}_2^{mol} \cdot \mathbf{d}_{fn} \hat{e}_1^{mol} \cdot \mathbf{d}_{nS_0}}{E_{S_0} + \omega - E_n} + \frac{\hat{e}_1^{mol} \cdot \mathbf{d}_{fn} \hat{e}_2^{mol} \cdot \mathbf{d}_{nS_0}}{E_f - \omega - E_n}$$

avec la condition $2\omega = E_f - E_{S_0}$. Dans cette expression, \hat{e}_1^{mol} et \hat{e}_2^{mol} sont les vecteurs de polarisation des deux photons absorbés transformés du référentiel du laboratoire (X, Y) (polarisations \hat{e}_1 et \hat{e}_2) vers le référentiel moléculaire (x, y, z) via la matrice de rotation tel que $\hat{e}_1^{mol} = \mathcal{R}(\hat{\mathbf{R}})\hat{e}_1$.

Les quantités \mathbf{d}_{nS_0} ainsi que \mathbf{d}_{fn} sont les dipôles de transition à un photon dans le référentiel moléculaire depuis l'état fondamental S_0 vers tout état intermédiaire non-résonant $|n\rangle$ ou encore de $|n\rangle$ vers l'état final $|f\rangle$. Les dénominateurs de M^{f,S_0} poussent vers un état $|n\rangle$ correspondant au premier état de valence autour d'états de 4-5 eV. Cependant les dipôles de transition entre les états de Rydberg (soit $|n\rangle$ et $|f\rangle$ tous deux Rydberg) peuvent induire des numérateurs très

importants du fait du très bon recouvrement des fonctions d'onde (voir plus loin la Figure 2.9). En conclusion ce tenseur d'absorption à 2 photons non résonants, est construit de termes $M_{i,j}^{f,S_0}$ avec i et $j = x, y, z$ dont les poids relatifs vont varier avec les polarisations \hat{e}_1 et \hat{e}_2 .

Dans ce chapitre, nous allons donc nous intéresser à l'influence de différents états intermédiaires dans l'asymétrie de photoélectrons en combinant une étude où l'ellipticité est variée et un balayage en longueur d'onde du rayonnement ionisant dans un schéma de REMPI 2+1 dans les molécules de fenchone.

2.2 État de l'art sur la spectroscopie de la fenchone et son PECD

2.2.1 Pulm et al. 1997 : CD d'absorption et calculs DFT/SCI

Il est important de présenter ici les précédents travaux expérimentaux et théoriques de REMPI 2+1 dans la fenchone. Les états de Rydberg rencontrés et accessibles par une excitation à deux photons au-dessus de 6 eV sont listés dans le Tableau 2.1. Le premier assignement de ces états dans la fenchone est fait par [Pulm et al., 1997] et repose sur la mesure d'un spectre d'absorption ainsi que d'un dichroïsme circulaire d'absorption à un photon couplés à des calculs DFT/SCI ("density functional calculations" avec un traitement "single-excitation configuration interaction").

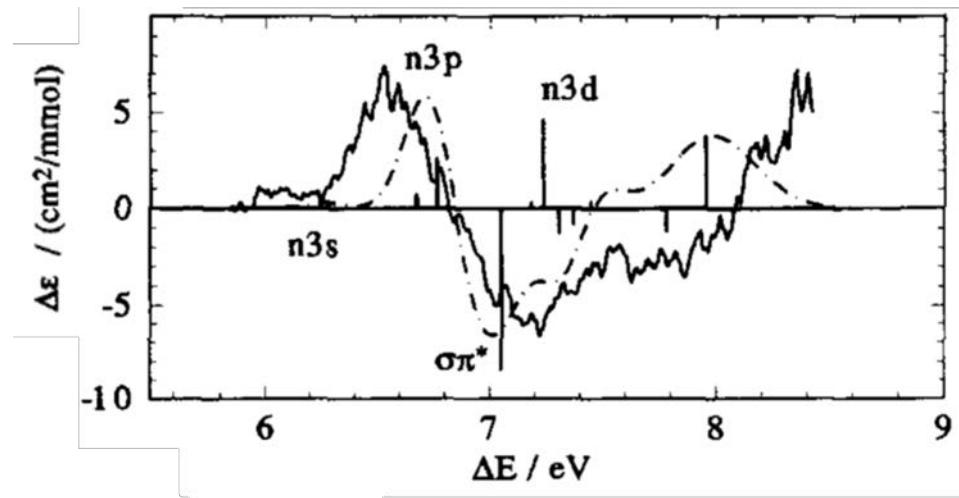


FIGURE 2.2 – Dichroïsme circulaire d'absorption mesuré (tracé continu) et calculé par méthode DFT/SCI (tracé discontinu) dans la R-(-)-fenchone par [Pulm et al., 1997]. Les barres représentent les états calculés et leur force rotatoire lié au produit scalaire entre le moment dipolaire de transition électrique et magnétique. Ces résultats présentent les premiers états de Rydberg.

La Figure 2.2 montre le CD d'absorption mesuré (tracé continu) et calculé (tracé discontinu) autour de cette région énergétique. Le premier état rencontré est l'état de Rydberg 3s ($n=3, l=0$) mesuré à 6.10 eV, suivi par les états de Rydberg supérieurs 3p et 3d respectivement vers 6.55 eV et 7.21 eV. Tous ces états montrent une sensibilité à la chiralité par un CD d'absorption non nul qui varie d'un état à l'autre. On remarque un fort CD positif pour la bande des états

de Rydberg 3p qui change de signe et maximise en amplitude au seuil des états de Rydberg 3d. Les calculs prévoient un état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$ vers 7 eV. Le fort dichroïsme observé vers 7 eV est principalement associé à cet état de valence attendu à 7.23 eV ainsi qu'à ses couplages avec les états de Rydberg 3d proches en énergie.

2.2.2 Kastner et al., 2017-2020 : fs-REMPI PECD et haute résolution ns-REMPI

Par la suite, [Kastner et al., 2017] s'intéressent au rôle de ces états de Rydberg impliqués dans le REMPI-PECD 2+1 en imageant le vecteur vitesse des électrons émis. L'absorption de deux photons produit un état de Rydberg qui peut être excité vibrationnellement d'une énergie E_{vib} . Une règle de propension est très souvent utilisée pour décrire l'ionisation des états de Rydberg. Elle consiste à considérer que les surfaces d'énergie potentielles de l'état de Rydberg et de l'ion sont parallèles et que la quantité d'excitation vibrationnelle laissée dans l'état de Rydberg par l'excitation à 2 photons se retrouvera dans l'ion lors de l'absorption du troisième photon ionisant ($\Delta E_{vib} = 0$). Cela se traduit par : $3 \times \hbar\omega_{photon} = Ip_a + E_{vib} + E_{kin}(e^-) = E_R + E_{vib} + \hbar\omega_{photon}$ avec $\hbar\omega_{photon}$ l'énergie d'un photon, Ip_a l'énergie d'ionisation adiabatique, E_{vib} une énergie vibrationnelle identique dans l'état de Rydberg avant ionisation et l'état de fondamental de l'ion après ionisation et finalement E_R l'énergie de l'état de Rydberg en question. Cette tendance à l'ionisation propre aux états de Rydberg permet d'identifier aisément les séries de Rydberg en faisant varier la longueur d'onde du rayonnement employé, via la dépendance $E_{kin}(e^-) = E_R + \hbar\omega_{photon} - Ip_a$. Ainsi, peu importe le niveau vibrationnel peuplé par l'excitation, l'énergie cinétique du photoélectron est la même et ne porte aucune signature du niveau vibrationnel du Rydberg. Cette spectroscopie de photoélectrons est communément appelée empreinte Rydberg, car elle permet d'accéder aux énergies E_R de ces états.

L'expérience de [Kastner et al., 2017] est menée avec une source laser délivrant des impulsions de 25 fs centrées entre 431 nm et 359 nm, permettant d'atteindre des excitations à deux photons de l'ordre de 5.75 - 6.9 eV de la (+)-fenchone. Ils identifient jusqu'à 3 contributions dans la Distribution Angulaire de Photoélectrons (PAD) ainsi que dans le PECD associé, apparaissant progressivement avec l'augmentation de l'énergie d'excitation. Leurs résultats sont montrés en Figure 2.3(a,b,c) pour une énergie d'excitation à deux photons variable respectivement 6 eV, 6.6 eV et 6.9 eV. La première contribution en (a) est attribuée à une ionisation depuis l'état 3s. En (b), les deux contributions sont associées aux états 3s,3p avec des énergies à 5.95 eV et 6.37 eV (voir Tableau 2.1). Apparaît également en (c) une troisième contribution non assignée par manque de données. Toutes ces contributions présentent un PECD tangible de l'ordre de quelques pourcents en amplitude avec un extrémum à -15% lorsque seul l'état 3s est peuplé (a). Le PECD des états 3s et 3p montrent un signe opposé à première vue dans la distribution angulaire 2D (b). Cependant, le PECD intégré angulairement (obtenu par inversion pBasex) montre l'existence de deux contributions de signes opposés au sein du pic de 3p (parties bleue et verte de la courbe de PECD 1D en (b,c)). Ces deux contributions proches en énergie se

confondent dans le spectre de photoélectrons et sont révélées par la sensibilité du PECD à l'état électronique intermédiaire dans cette ionisation à 3 photons. Enfin en (c), la troisième contribution apparaissant à 6.90 eV d'excitation présente un fort PECD atteignant +6%. Il est envisageable que cette forte contribution provienne de l'état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$ discuté par [Pulm et al., 1997].

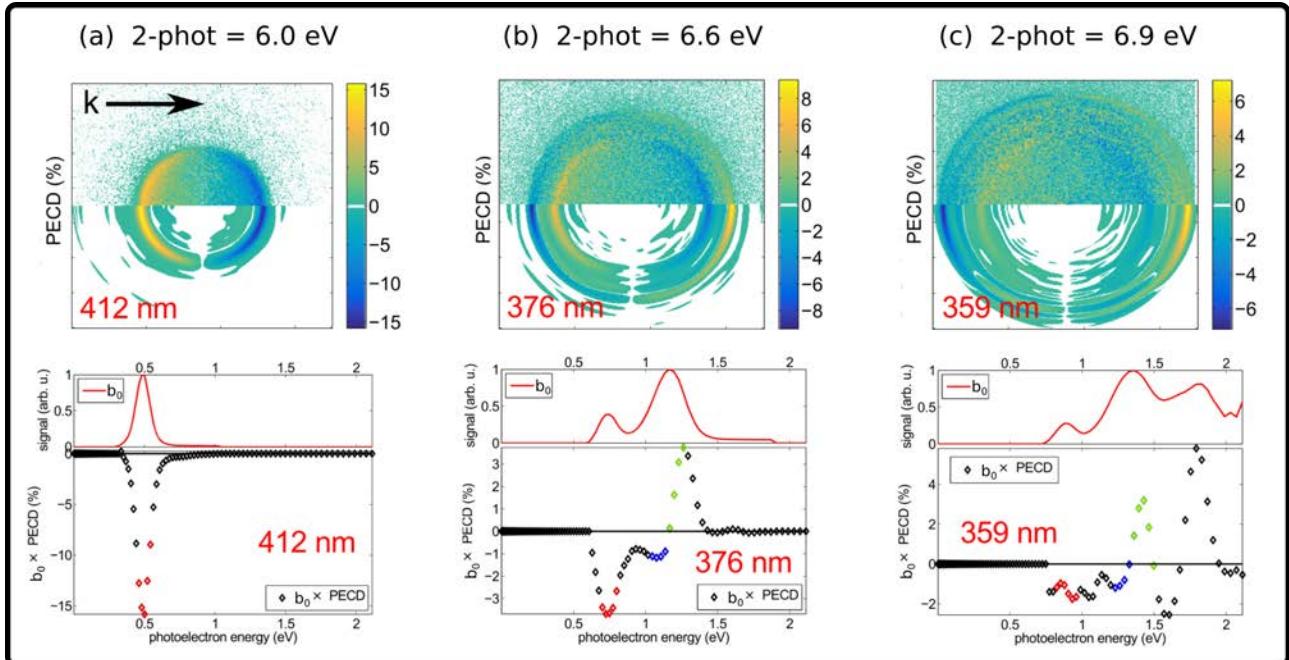


FIGURE 2.3 – PECD mesuré dans la fenchone par [Kastner et al., 2017] pour des énergies d'excitation à 2 photons de 6.02 eV (a), 6.60 eV (b) et 6.90 eV (c). La première ligne montre la distribution angulaire antisymétrique du PECD expérimental (haut de l'image) et inversée par transformée d'Abel (bas de l'image). La deuxième ligne présente le spectre de photoélectrons en tracé continu rouge pour chaque énergie d'excitation. On y découvre l'apparition des différents états de Rydberg : 3s en (a), 3s,3p en (b) puis une contribution additionnelle en (c) provenant potentiellement à l'état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$. La troisième ligne montre le PECD mesuré comme suit à partir des coefficients des polynômes de Legendre $PECD = \frac{1}{b_0} (2b_1 - 0.5b_3 + 0.25b_5)$. Le panel (b) révèle que le pic de photoélectrons provenant de l'ionisation depuis l'état de Rydberg 3p présente deux contributions au PECD de signes opposés qu'on ne distingue pas dans le spectre de photoélectrons.

Trois ans plus tard, ce même groupe [Kastner et al., 2020] mène une étude de haute résolution avec des impulsions nanosecondes (ns) délivrées entre 375 nm et 420 nm (équivalent à une énergie à deux photons de 5.90 - 6.62 eV), c'est-à-dire avec un balayage plus restreint que précédemment mais une meilleure résolution spectrale. Cette étude a permis de résoudre le PECD associé à différents niveaux vibrationnels de l'état de Rydberg 3s dans la fenchone et d'en conclure que ce PECD est peu dépendant de l'excitation vibrationnelle sur cette échelle de temps ns avec une diminution monotone et progressive de -20% à -15% pour les premiers niveaux vibrationnels.

En comparant les spectres de photoélectrons obtenus en fs-REMPI et en ns-REMPI, le groupe de Kassel note un changement drastique du poids relatif de l'ionisation depuis l'état 3s par rapport à l'état 3p. En effet, dans le cas du fs-REMPI, l'ionisation depuis l'état de Rydberg 3s reste significativement plus faible (environ d'un facteur 3) que la contribution de l'état 3p,

qui est la branche dominante (voir Figure 2.3(b,c) courbe rouge). En revanche, dans l'étude en ns-REMPI, on observe la tendance inverse où l'ionisation depuis l'état 3s reste majoritaire sur l'ensemble du balayage en longueur d'onde, même quand l'état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$ entre en jeu (Figure 2.4). Cette augmentation du rapport $3s/3p$ est observée pour le même état de polarisation et les mêmes énergies de photon avec donc pour seule différence une augmentation de la durée de l'impulsion, de fs à ns. Puisque l'état de polarisation est inchangé, la section efficace d'absorption à 2 photons (Two-Photon Absorption, TPA) ne change pas entre ces deux cas. Ceci révèle que la seule source d'augmentation de l'ionisation depuis l'état 3s au détriment de l'état 3p proviendrait d'une conversion interne depuis l'état 3p vers l'état 3s avant absorption du troisième photon. En effet, la conversion interne est un processus de durée finie. De ce fait, si l'ionisation par un troisième photon a lieu avant que la conversion interne ne s'établisse, l'ionisation se fera depuis l'état 3p (cas à 25 fs). En revanche si le temps entre l'excitation à deux photons, projetant un électron dans l'état 3p, et l'absorption du troisième photon ionisant est supérieur à la durée de conversion interne, alors l'électron initialement dans l'état 3p sera dans l'état 3s au moment de l'ionisation résultant en une augmentation significative du signal de l'état 3s au détriment du 3p qui se dépeuple. Ce processus induit donc une diminution de la population de l'état 3p au profit de celle de l'état 3s sur une échelle de temps que les auteurs estiment < 80 fs grâce à la comparaison des simulations Franck-Condon avec la largeur expérimentale des bandes d'absorption ns. Les photoélectrons émis depuis le 3s mais issus de la conversion interne de l'état 3p portent la signature énergétique de l'état 3s grâce à la règle du $\Delta v = 0$ et seront donc confondus avec les 3s purs dans le spectre de photoélectrons. En revanche, il est possible que cette différence de chemin se reflète dans le signal asymétrique PECD, qui est très sensible.

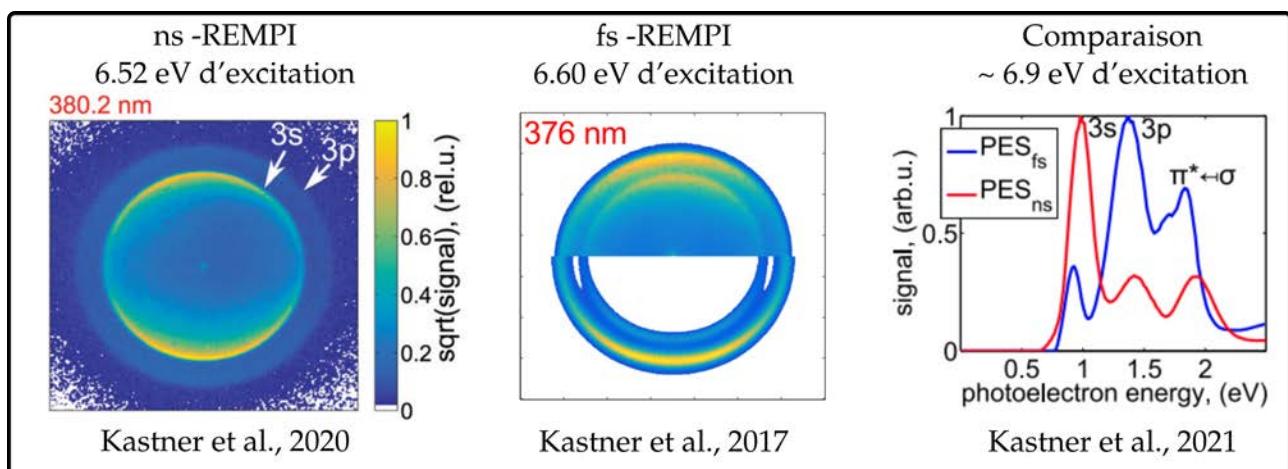


FIGURE 2.4 – Trace d'une conversion interne du 3p vers le 3s. Mise en évidence par la variation du poids relatifs des bandes 3s et 3p dans le spectre de photoélectrons entre un REMPI avec des impulsions ns et fs. Tiré de [Kastner et al., 2017, Kastner et al., 2020, Kastner et al., 2019]

2.2.3 Singh et al. 2020 : ps-REMPI et calculs TDDFT

En 2020, [Singh et al., 2020] présentent une étude expérimentale et théorique des premiers états de Rydberg dans la régions 3s, 3p, 3d de la fenchone. Ils mesurent un spectre VUV d'absorption

à un photon jusqu'à 6.7 eV d'énergie de photon, ainsi que les taux de photoionisation dans un REMPI 2+1 avec des impulsions de 1.3 ps et balayant de 450 à 350 nm (5.52 eV à 7.08 eV d'énergie à deux photons). Ils mesurent le potentiel d'ionisation adiabatique de la fenchone à $I_{pa} = 8.495 \pm 0.01$ eV et constatent une ionisation depuis l'état 3s prépondérante par rapport au 3p avec le ps-REMPI, en accord les observations ns de [Kastner et al., 2020]. Ces deux expériences permettent de borner expérimentalement la durée du processus de conversion interne (CI) s'établissant sur une échelle de temps intermédiaire ($25 \text{ fs} < \tau_{CI} < 1.3 \text{ ps}$). Singh et al. calculent également les 10 premiers états accessibles de la fenchone en utilisant différentes méthodes et bases, trouvant un assez bon accord avec les résultats expérimentaux jusqu'à la région des états 3p. Les résultats des calculs TD-DFT sur la base de fonctions d-Aug-cc-pVTZ ainsi que les assignations expérimentales de ces états de Rydberg sont indiqués dans le tableau 2.1.

Une première observation déroutante est que l'état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$ n'a pas été pris en compte, alors que les calculs s'étendent dans la région des états de Rydberg 3d jusqu'à 7.3 eV où Pulm *et al.* attendent l'état de valence. Côté résultats expérimentaux, l'énergie d'excitation a été finement balayée jusqu'à 6.7 eV, pas assez haut pour atteindre les états de Rydberg 3d calculés. En augmentant un peu plus l'énergie d'excitation, peut-on accéder à cette troisième contribution et identifier sa nature ? Existe-t-il une signature spécifique dans le PECD nous indiquant si l'état de valence joue un rôle ou si seuls comptent les états de Rydberg en guise d'états intermédiaires ?

Une autre conclusion intéressante des travaux de ces auteurs est la démonstration et confirmation du couplage entre les états Rydberg 3p et 3s. En effet, dès que l'état 3p devient accessible, le Spectre de PhotoElectrons (PES) haute résolution REMPI montre des niveaux vibrationnels élevés de l'état 3s, brisant la règle de propension des états de Rydberg ($\Delta v = 0$) qui était respectée lorsque seul l'état 3s était directement peuplé par l'excitation à deux photons. Ces nouvelles composantes vibrationnelles de l'état 3s révélées par le REMPI picoseconde sont assimilées à la conversion interne d'une partie de la population de l'état 3p, confirmant le couplage 3p-3s. On peut dès lors se demander si ce comportement peut être révélé dans le PECD, sonde si sensible pour la dynamique moléculaire/électronique. Y a-t-il des paramètres à exploiter qui pourraient mettre en évidence de tels couplages entre les états de Rydberg de manière plus directe ?

2.2.4 Récapitulatif et intérêt

Le tableau 2.1 suivant présente un résumé des informations spectroscopiques expérimentales et théoriques des trois groupes d'études présentés précédemment. On y ajoute également nos résultats que l'on détaillera par la suite.

Dans ce chapitre, tentant de répondre aux quelques questions abordées jusqu'ici, nous étendons l'étude REMPI-PECD 2+1 de la fenchone à des énergies d'excitation plus élevées que les

Etat		Pulm 1997		Kastner 2017		Singh 2020		This work	
		mes. abs	calc.	mes. ns	mes. fs	mes. ns	calc.	mes. fs	calc.
$n \rightarrow 3s$	Ryd.	6.10	6.28	5.95	6.10	5.953	6.26	5.95	6.25
$n \rightarrow 3p_1$			6.67			6.4	6.69		6.67
$n \rightarrow 3p_2$	Ryd.	6.55	6.68	6.37	6.50	6.46	6.72	6.43	6.70
$n \rightarrow 3p_3$			6.77			6.76			6.74
$n \rightarrow 3d_1$				7.18			7.16		7.14
$n \rightarrow 3d_2$							7.25		7.23
$n \rightarrow 3d_3$	Ryd.					6.94*		7.27	6.97*
$n \rightarrow 3d_4$							7.29		7.26
$n \rightarrow 3d_5$				7.45			7.31		7.28
$\sigma \rightarrow \pi^*$	val.	7.21	7.05- 7.23		6.94*				7.45

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif des calculs théoriques et mesures expérimentales des états excités de la fenchone dans la région énergétique des états de Rydberg 3s,3p,3d (\approx 6-7.5 eV). [Pulm et al., 1997] mesure par spectre d'absorption à 1 photon et calculs par méthode DFT/SCI avec fonctionnelle B3-LYP sur la base de fonctions TZP/VDZP + spd AO. [Kastner et al., 2017] mesurent par ns- et fs-REMPI. [Singh et al., 2020] mesurent par ns-REMPI et calculs TD-DFT en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base de fonctions d-aug-cc-pVDZ. La dernière colonne présente nos résultats mesurés par fs-REMPI et calculés de la même manière que Singh et al. mais incluant l'état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$. Les valeurs accompagnées d'un '*' indiquent un mélange d'orbitales entre les Rydberg 3d et le valence $\sigma \rightarrow \pi^*$.

précédentes études, de 5.9 eV à 7.23 eV en balayant la longueur d'onde de 420 nm à 343 nm avec des impulsions de durée intermédiaire, de 60-70 fs. Nous cherchons à mettre en évidence de nouvelles contributions dans l'asymétrie de photoélectrons caractéristiques d'un couplage entre états de Rydberg ou d'un état de valence fortement localisé. En parallèle, nous intégrons dans ce schéma une nouvelle approche spectroscopique enrichissant le Dichroïsme Circulaire de PhotoElectrons standard en exploitant le principe de l'anisotropie d'excitation et de sélection d'orientation moléculaire. Cette technique appelée PhotoElectron ELliptical Dichroism (PEELD) introduite par [Comby et al., 2018] consiste à étudier l'évolution de l'asymétrie de photoélectrons en fonction de l'ellipticité (ou encore S_3) du laser. Ce nouvel accès au dichroïsme d'électron offre ainsi une analyse plus complète en révélant un comportement non linéaire et non monotone avec l'ellipticité.

2.3 Montage et analyse

2.3.1 Le Mango

L'expérience est réalisée au CELIA en utilisant le système laser BlastBeat (Tangerine "short pulse" de chez Amplitude) combiné à un Amplificateur Paramétrique Optique (OPA, Mango "short pulse" de chez APE) pour ajuster finement la longueur d'onde. Le laser délivre des

impulsions courtes de 130 fs à 1030 nm avec $300 \mu\text{J}/\text{impulsion}$ à 166 kHz (puissance moyenne de 50 W). Ce couplage Tangerine-OPA Mango a été réalisé à 166 kHz et les effets thermiques dans les différents éléments optiques de l'OPA ne permettent pas de modifier la cadence de la chaîne laser dans cette expérience. Au sein de l'OPA, le faisceau incident est séparé en deux bras comme le montre le schéma en Figure 2.5(a) :

- le premier bras est utilisé pour générer un supercontinuum (ou lumière blanche) dans un cristal YAG. Ce processus de génération crée une impulsion à large bande spectrale avec une dérive de fréquence importante. On obtient donc une impulsion très large spectralement et temporellement où chaque longueur d'onde est encodée temporellement.
- dans le deuxième bras, on contrôle le retard τ de manière à superposer temporellement l'impulsion à une fraction du spectre généré dans l'autre bras. La superposition cohérente d'une fraction du supercontinuum ω_s avec cette impulsion de fréquence ω_p (ici le 1030 nm) dans un cristal de BBO avec accord de phase pour l'amplification paramétrique permet l'amplification suivant $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ avec ω_i le signal complémentaire dit 'idler' dont on ne se servira pas ici.

Dans cette configuration, la sélection de différentes longueurs d'onde se fait en variant simplement le délai τ entre les deux bras grâce à la dérive de fréquence dans le continuum. Le signal amplifié passe ensuite par une étape de post-compression basé sur deux prismes de silice fondue tête-bêche en double passage pour resynchroniser les fréquences sélectionnées et obtenir des impulsions courtes de l'ordre de 63 à 110 fs. Le spectre du signal est mesuré après cette étape de compression. On présente en Figure 2.5(b) les spectres obtenus pour chacune des longueurs d'onde du signal généré par l'OPA. On remarque que ces spectres sont assez propres et gaussiens de 660 nm à 840 nm (1.48 - 1.88 eV par photon) mais montrent un élargissement par des épaulements conséquents entre 840 nm et 950 nm. Ces dernières longueurs d'onde ne seront pas utilisées dans la suite.

Pour pouvoir réaliser une expérience de REMPI 2+1 en excitant des états proches de 6 eV à deux photons, il nous faut passer par une étape de doublage de fréquence dans un cristal non linéaire de type BBO d'épaisseur de 100 μm . Après doublage, on obtient donc des longueurs d'onde de 343 nm à 427 nm, soit équivalent à des énergies de photon entre 2.90 et 3.61 eV. À la fin de l'ensemble de ce processus de conversion, on obtient entre 0.72 et $3.2 \mu\text{J}/\text{impulsion}$, représentant une efficacité globale de conversion de 1.1% au maximum. Les impulsions doublées sont de l'ordre de 60-70 fs de durée (mesure par autocorrélation d'intensité) avec une largeur spectrale d'environ 40 meV (ce qui correspond à une durée limitée par transformée de Fourier à 45 fs).

2.3.2 Détails expérimentaux

Dans cette campagne expérimentale, on utilise 11 longueurs d'onde balayant de 343 nm à 420 nm à une intensité d'environ $4 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$. L'énergie des photons de 2.95 à 3.6 eV nous

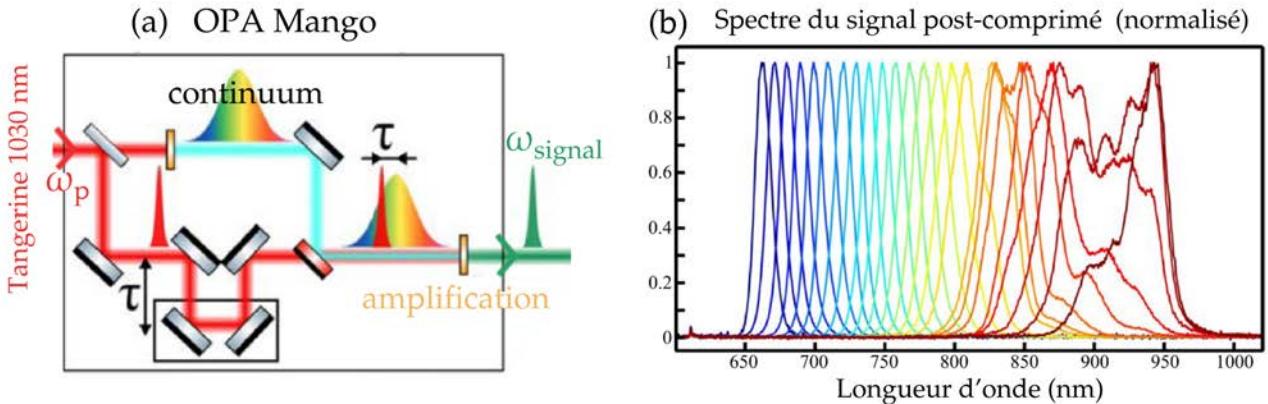


FIGURE 2.5 – (a) Schéma du fonctionnement du premier étage de l’OPA - amplificateur paramétrique optique. Séparation du faisceau incident en 2 bras : l’un crée un spectre large bande (ou supercontinuum de lumière) à dérive de fréquence par interaction dans un cristal YAG tandis que l’autre bras est plus ou moins retardé afin de sélectionner une partie du spectre à amplifier dans un cristal amplificateur. Cette fraction du spectre est le signal qui, dans notre cas, va subir une étape de post-compression suivie d’un doublement de fréquence dans un cristal de BBO de $100 \mu\text{m}$ d’épaisseur pour atteindre les énergies de photon nécessaires au REMPI 2+1. (b) Spectres obtenus après amplification du signal à différentes longueurs d’onde, entre la post-compression et le doublement de fréquence. Chaque spectre est arbitrairement normalisé par son maximum. Figures tirées du manuscrit de thèse d’Etienne Bloch.

permet de procéder à une excitation à deux photons des premiers états de Rydberg situés autour de 6-7 eV, suivie d’une ionisation à l’aide d’un troisième photon donnant un schéma REMPI 2+1 dans la fenchone dont le potentiel d’ionisation vaut $I_{\text{p}} = 8.495 \text{ eV}$ [Singh et al., 2020]. On présente quelques spectres en Figure 2.6 pour montrer les régions d’énergie accessible dans notre expérience. Ces spectres sont superposés avec le spectre d’absorption VUV à un photon de [Pulm et al., 1997] en gris ainsi que le ns-2+1-REMPI de haute résolution réalisé par [Kastner et al., 2017] en bleu pour montrer les états spécifiques que l’on va sonder. Notre étude couvre ici les trois régions d’intérêt étant les états de Rydberg 3s, 3p et 3d jusqu’à 7.3 eV d’excitation donc visant l’état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$.

Les molécules de S-(+)-fenchone provenant de la société Sigma Aldrich sont introduites dans un spectromètre imageur de vecteur vitesse (VMI) (voir chapitre 1) au moyen d’une buse de $200 \mu\text{m}$ chauffée à 90° amenant à une pression dans la chambre source de quelques 10^{-4} mbar , pour environ $2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ dans la chambre d’interaction. En guise de référence, la pression sans jet vaut environ $7 \times 10^{-8} \text{ mbar}$.

Après doublement de fréquence, le faisceau est focalisé au moyen d’une lentille en CaF_2 de focale 300 mm dans le VMI et traverse le flux continu de molécules de fenchone orientées de façon aléatoire. Après une étude sur différents fournisseurs d’optique UV, nous avons constaté que le CaF_2 de qualité Raman était le matériau résistant le mieux à la création de centres colorés dans l’UV. Pour observer un signal de photoélectrons chiral de type PECD, il nous faut enregistrer la projection 2D collectée dans le plan (y, z) de la distribution 3D des photoélectrons (PAD), y étant l’axe de polarisation linéaire du laser/l’axe du jet moléculaire (vertical) et z étant l’axe de propagation de la lumière. L’instrumentation pour la détection est détaillée au chapitre 1. Ces mesures sont acquises par une caméra sCMOS avec un temps d’exposition typique de 1 s, et sans temps mort entre les images.

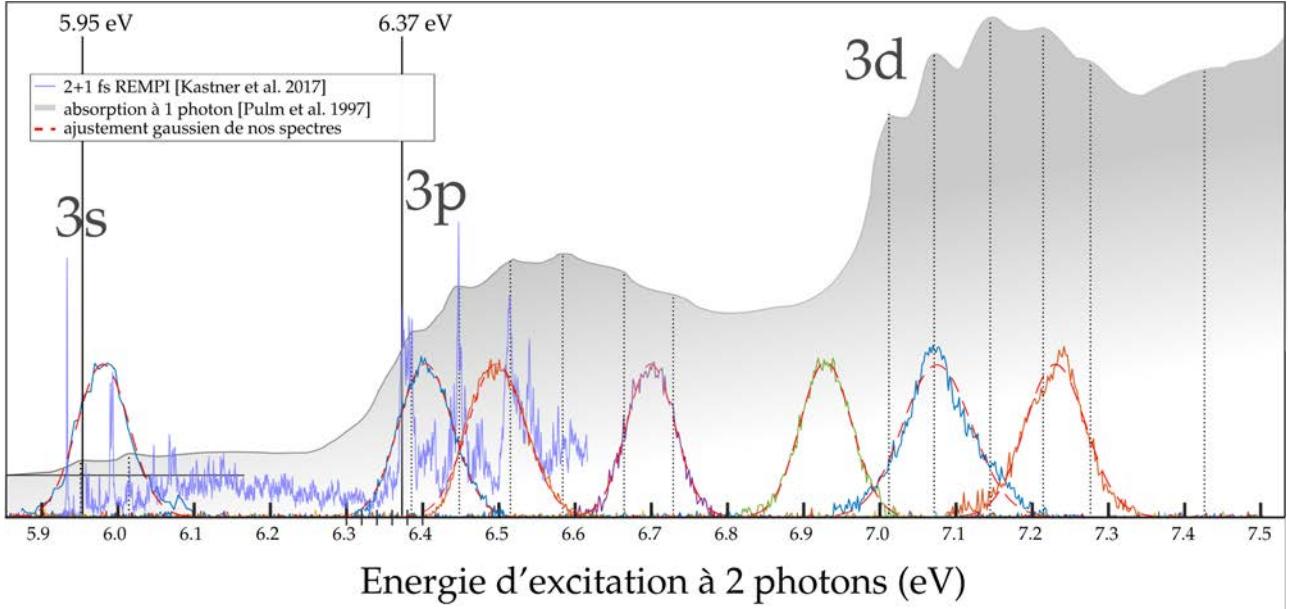


FIGURE 2.6 – Vision d’ensemble des états couverts par notre étude. Quelques uns de nos spectres sont superposés au spectre d’absorption VUV à un photon de [Pulm et al., 1997] ainsi que le ns-2+1 REMPI de haute résolution réalisé par [Kastner et al., 2017]. Ces spectres couvrent bien les trois régions d’intérêt où apparaissent les états 3s, 3p, 3d et potentiellement l’état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$ au delà de 7 eV. Chaque spectre est normalisé arbitrairement. Les 2 lignes continues noires indiquent l’origine de la bande 3s et 3p mesurée par Kastner et al. dans le ns-REMPI [Kastner et al., 2020]

2.3.3 Le PEELD

Jusqu’ici nous avons vu comment procéder au balayage en longueur d’onde nécessaire pour sonder les différents états ciblés. Dans cette sous-section, on détaille le principe du Dichroïsme Elliptique de PhotoElectrons dénommé PEELD dans la suite de cette thèse en raison de son acronyme anglais *PhotoElectron Elliptical Dichroism*.

Le PEELD est la technique la plus utilisée dans ces travaux de thèse. Il sera également mis en oeuvre dans le chapitre 3. C’est une méthode qui peut être vue comme un complément du PECD, et publiée pour la première fois par [Comby et al., 2018]. Elle consiste à enregistrer l’évolution du signal de photoélectrons en fonction de l’ellipticité du laser. Comme mentionné précédemment, cette variation de S_3 permet l’étude de l’influence de l’anisotropie d’excitation dans des expériences de REMPI chiral.

2.3.3.1 Caractéristiques techniques de l’imagerie

Un balayage continu de l’ellipticité ϵ du laser, donc de S_3 , est réalisé avec une lame à retard de phase quart d’onde superachromatique de chez B.Halle et une rotation rapide motorisée pouvant tourner continuellement grâce à une motorisation à entraînement direct. Dans les conditions habituelles de PEELD, c’est-à-dire quand le signal de photoélectrons est suffisamment fort (résultant d’un bon compromis entre l’énergie par impulsion, le flux de molécules, la taille de la zone d’interaction, le signal de fond de la caméra pour une tension des galettes à microcanaux et du phosphore ajustée), on choisit un temps d’exposition de la caméra de 50 ms. Ce temps est choisi pour ne saturer aucun pixel la caméra tout en bénéficiant de ses 16 bits de dynamique

d'encodage de l'intensité. Ce temps d'exposition impose un nombre suffisant de 8300 tirs lasers par image (quand le laser opère à 166 kHz son plus faible taux de répétition) et une acquisition rapide de 6000 images en 5 min. Ces 6000 images correspondent à 150 rotations complètes de la lame quart d'onde qui tourne à une vitesse de 45°/s. L'asymétrie avant arrière du signal de photoélectrons naissant d'une alternance de polarisation circulaire droite et gauche, nous devons maintenant définir la période d'oscillation de ce signal chiral.

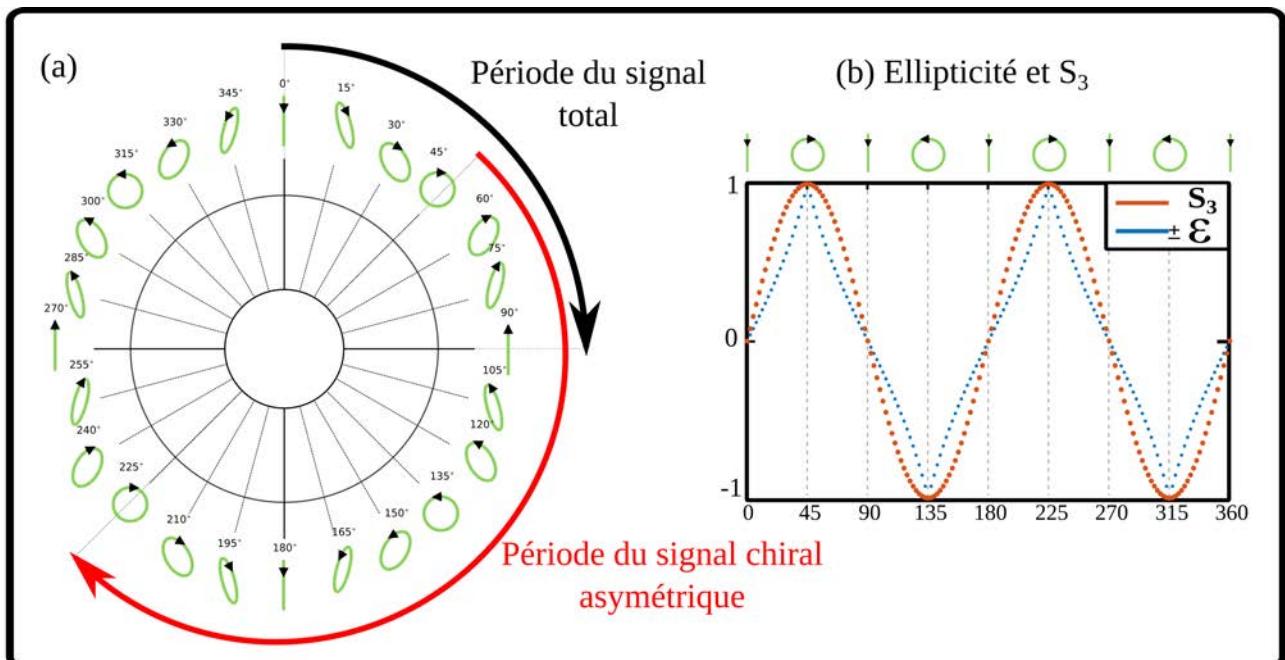


FIGURE 2.7 – Schématisation de l'évolution de la polarisation du rayonnement par la rotation de la lame quart d'onde (LQO) et illustration du type de signal mesuré. (a) La forme de l'ellipse de polarisation est montrée avec le sens de rotation pour différentes positions de la LQO. Définition des deux périodes principales : (i) flèche noire : la période d'oscillation du signal total ou signal symétrique apparaissant tous les 90° entre deux polarisation successives d'ellipticité similaire (même valeur de $|\epsilon|$ et même orientation de l'ellipse) indépendamment du sens de rotation. (ii) flèche rouge : la période fondamentale du signal asymétrique d'électrons de 180°. Cette dernière comprend le passage par une polarisation droite et une par une polarisation gauche. (b) Ellipticité et S_3 calculés au cours de la rotation de la LQO avec un pas de 2.25° (la période est suffisamment échantillonnée). $S_3 = \sin(2\alpha)$ et l'ellipticité ϵ est mesurée comme le rapport du petit axe sur le grand axe de l'ellipse correspondant dans le cas d'une lame quart d'onde en rotation à $\epsilon = \tan(\alpha)$ si $\tan(\alpha) < 1$ et $\epsilon = 1/\tan(\alpha)$ sinon.

Regardons la Figure 2.7(a) présentant l'état de polarisation en sortie de la lame quart d'onde en fonction de sa rotation. La polarisation incidente du laser est linéaire verticale (axe préférentiel du VMI) et la lame a son axe rapide aligné à 0°. Quand la rotation est à 0°, l'état de polarisation est inchangé soit reste linéaire vertical. La première polarisation circulaire est atteinte quand la lame a tourné de $\alpha=45^\circ$. On a une polarisation circulaire droite (RCP). La polarisation est à nouveau linéaire 45° plus loin, soit à $\alpha=90^\circ$ et la prochaine polarisation circulaire est gauche (LCP) et atteinte à $\alpha=135^\circ$. Cette périodicité de 90° sur l'état de polarisation linéaire va régir l'oscillation du signal total de photoélectrons. En effet, le champ électrique laser est $\sqrt{2}$ fois plus fort en polarisation linéaire qu'en circulaire. Cela se traduit généralement par une probabilité d'ionisation plus grande en polarisation linéaire qu'en polarisation circulaire.

En revanche, la quantité d'électrons produits est la même en polarisation circulaire droite et gauche avec une lame quart d'onde parfaite (en négligeant le dichroïsme circulaire d'ionisation, qui est généralement bien plus faible que le PECD). À l'inverse, le nombre de photoélectrons émis dans la partie avant du détecteur (F pour *Forward*) et dans la partie arrière (B pour *Backward*) est différent si la polarisation est circulaire gauche ou droite. Cette différence est bien connue sous le nom de PECD et forme la partie asymétrique du signal de photoélectrons. La périodicité de cette asymétrie est de 180° (soit 4 secondes avec une platine tournant à $45^\circ/\text{s}$) et est donc deux fois plus longue que la période d'oscillation du nombre total de photoélectrons produits. Ainsi, en un tour complet de la lame quart d'onde, on aura accompli 4 oscillations du signal total pour 2 oscillations de l'asymétrie. On définit la période globale T_0 comme étant le temps (proportionnel à la vitesse de la platine de rotation) entre deux polarisations circulaires consécutives (flèche rouge toujours dans la Figure 2.7(a)) soit la période du signal asymétrique). Ainsi, en enregistrant 6000 images dans ces conditions, on compte 75 périodes comprenant 80 images par période, soit un pas de 2.25° entre chaque image équivalent à un pas moyen $\Delta S_3 = 0.05$ ($\Delta S_3 \text{ max} = 0.08$) entre deux images, garantissant un échantillonnage suffisant de la période. On rappelle que le paramètre de Stokes S_3 évolue de manière non linéaire avec l'angle de rotation α suivant $S_3 = \sin(2\alpha)$. La Figure 2.7(b) montre l'évolution de S_3 (bleu) et de l'ellipticité ϵ (orange) au cours de la rotation de la lame quart d'onde avec un pas de 2.25° . Ces paramètres d'acquisition sont optimisés pour la détection et l'analyse d'un bon signal. Ce sont maintenant les paramètres de référence des acquisitions PEELD dans notre groupe.

Dans les expériences présentées dans ce chapitre, l'énergie par impulsion laser est faible (de l'ordre du μJ) du fait de la faible efficacité de conversion de l'OPA. Cela se répercute sur un signal de photoélectrons faible. On se doit donc d'augmenter le temps d'exposition de la caméra, passant de 50 ms à 1 seconde (pour collecter 20 fois plus de tirs laser, le temps d'exposition maximal de la caméra étant de 3s. Pour conserver des conditions d'imagerie correctes mais aussi optimiser le temps d'acquisition notamment pour des raisons de stabilité, il est important d'adapter la vitesse de rotation de la lame d'onde ainsi que le nombre d'images enregistrées. Ici la vitesse est ajustée à $4^\circ/\text{s}$ nous permettant de maintenir un échantillonnage correct de 45 images par période T_0 . Avec un film de 1200 images, 26 oscillations complètes du signal asymétrique sont réalisées. En revanche, la durée de l'acquisition passe de 5 min à 20 min respectant la durée de stabilité de la source OPA mais allongeant significativement le temps des mesures. Ces durées d'acquisition restent cependant tout à fait raisonnables.

2.3.3.2 Analyse des données expérimentales

Prenons un film de 1200 images à traiter pour chaque longueur d'onde (dans le chapitre 3, nous serons plutôt sur 6000). Le début du traitement est basique : l'image est recentrée, binnée par 4, le fond de la caméra est soustrait, puis l'image est normalisée par la valeur du pixel le plus intense de l'ensemble du film. Chaque image est séparée en deux parties suivant la direction de propagation du laser \mathbf{k} (i.e \mathbf{z} dans nos configurations) : la partie avant du détecteur (F) et

la partie arrière (B) voir Figure 2.8(a). En intégrant le nombre de photoélectrons émis dans chacune des hémisphères nous obtenons notre asymétrie 1D, soit $(F-B)/(F+B)$ oscillant avec l'angle de rotation de la lame quart d'onde α en (b) avec une période de 180° comme attendu. Afin d'éliminer les artefacts d'imagerie et de polarisation, il est courant d'effectuer une mesure différentielle en soustrayant les signaux obtenus avec des polarisations opposées. Ceci peut être effectué en soustrayant au film ce même film mais décalé de 22.5 images, après interpolation. Ceci revient à soustraire des images enregistrées avec un même $|S_3|$ mais d'hélicité opposée. Dans la Figure 2.8(c), on présente en rouge la transformée associée au signal asymétrique 1D présenté en (b) et en noir la transformée du signal $F+B$, soit le signal symétrique. Comme expliqué précédemment, l'asymétrie oscille deux fois plus lentement que le signal total ou symétrique. Ainsi la plus faible fréquence provient du signal asymétrique. Cette fréquence Ω_0 est équivalente à une rotation de 180° de la lame quart d'onde. Le signal asymétrique se compose des fréquences d'ordre impair et fait apparaître des fréquences supérieures jusqu'à $7\Omega_0$ ici. Ces composantes enrichissent le signal asymétrique. Le signal symétrique quant à lui se compose des multiples de Ω_0 d'ordre pair.

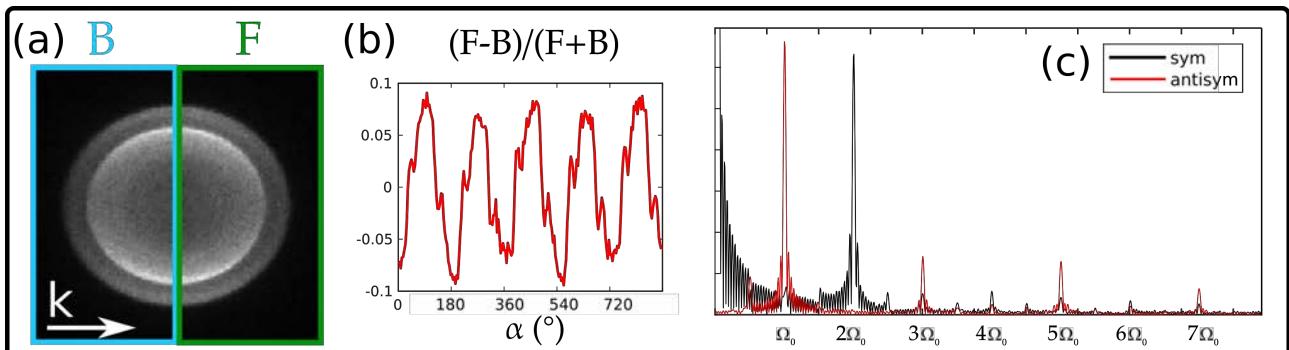


FIGURE 2.8 – Quelques étapes de l'analyse d'image. (a) PAD découpée en une partie avant (Forward) et une partie arrière (Backward) dans la direction de propagation \mathbf{k} du laser. F (B) est la somme en intensité de chaque pixel dans la partie avant (arrière) du détecteur. (b) L'asymétrie en fonction de l'angle de rotation de la lame quart d'onde est donné par $(F-B)/(F+B)$. On observe un motif complexe et structuré oscillant autour d'une asymétrie nulle avec une période de 180° . Les composantes fréquentielles des signaux 1D sont représentées en (c) pour le signal asymétrique en rouge et pour le signal symétrique ($F+B$) en noir. Les composantes du signal sont les multiples de la fréquence globale Ω_0 .

Ayant déterminé les caractéristiques d'amplitude et de phase des composantes oscillantes du signal symétrique et asymétrique en 1D, on s'attaque aux images 2D. La partie symétrique du signal 2D est obtenue en additionnant chaque image avec son image miroir (symétrique de l'image par l'axe \hat{y} /vertical). Ainsi toute asymétrie avant/arrière dans la direction de propagation de la lumière ($\hat{k} \equiv \hat{z}$) est compensée. En revanche, pour obtenir la partie asymétrique du signal 2D, on cherche à isoler un défaut ou excès d'électron émis suivant \mathbf{k} . Pour ce faire, on va soustraire chaque image à son image miroir (renversée suivant l'axe \mathbf{k}) supprimant ainsi toute partie symétrique avant/arrière du signal de base. On procède ensuite à une transformée de Fourier pixel par pixel le long du film. Puis on extrait les motifs 2D qui oscillent aux fréquences déterminées précédemment grâce à l'analyse 1D (Figure 2.8(c)). À partir des informations d'amplitude et de phase de chaque composante, on reconstruit les signaux symétriques

et antisymétriques 2D sur $T_0/2$, soit en fonction de S_3 variant de 0 à 1. Cette méthode de filtrage de Fourier permet d'éliminer une grande part du bruit dans les mesures, de manière analogue à une détection synchrone.

Nous procédons enfin à une inversion d'Abel sur ce film en S_3 en utilisant l'algorithme pBasex inspiré de [Garcia et al., 2004] introduit au chapitre 1 pour décomposer les signaux symétriques et antisymétriques en termes de polynômes de Legendre P_i respectivement pairs et impairs. On rappelle les relations suivantes pour obtenir les distributions angulaires de photoélectrons symétriques et antisymétriques, que l'on notera par abus de langage PAD et PEELD respectivement :

$$\text{PAD}^{S_3}(E_k, \theta) = \sum_{i=0}^N b_{2i}^{S_3}(E_k) P_{2i}(\cos(\theta)) \quad (2.1)$$

$$\text{PEELD}^{S_3}(E_k, \theta) = \sum_{i=0}^N b_{2i+1}^{S_3}(E_k) P_{2i+1}(\cos(\theta)) \quad (2.2)$$

avec E_k étant l'énergie cinétique des photoélectrons émis (lié au rayon dans nos images), θ l'angle d'éjection des photoélectrons émis dans le plan de détection (y, z), N le nombre de photons absorbés (ici $N=3$) et b_i les coefficients multiplicateurs des polynômes de Legendre.

Les coefficients pairs $b_{2i}^{S_3}$ caractérisent la partie symétrique du signal où le coefficient $b_0(E)$ est le spectre de photoélectrons et $b_2(E)$ est le paramètre d'anisotropie. Les coefficients impairs $b_{2i+1}^{S_3}$ représentent la partie asymétrique du signal et sont donc non nuls uniquement pour les molécules chirales photoionisées par une lumière chirale.

Cette décomposition en polynômes de Legendre est correcte lorsqu'on respecte une symétrie cylindrique de l'ionisation. Dans le cas d'une polarisation elliptique, la symétrie cylindrique est brisée. Nous utilisons tout de même la décomposition pour analyser notre signal, car elle permet de dégager des tendances claires, tout en gardant à l'esprit qu'elle ne correspond à une inversion d'Abel que dans le cas où la polarisation est linéaire ou circulaire.

2.4 Calculs théoriques

En se basant sur les récents travaux de Singh et al. [Singh et al., 2020], Bernard Pons a réalisé des calculs de TD-DFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP pour la détermination des premiers états de Rydberg de la fenchone. La Figure 2.9 montre les orbitales moléculaires obtenues pour les 12 premiers états excités commençant avec un état de valence $n \rightarrow \pi^*$ à 4.301 eV dont la densité d'électron est très localisée autour de la liaison CO, similairement à l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Plus haut en énergie, on atteint une série de dix états de Rydberg (3s,3p,3d puis 4s) entre $E_{3s} = 6.245$ eV et $E_{4s} = 7.381$ eV dont les orbitales moléculaires sont extrêmement délocalisées : la densité électronique est majoritairement loin du squelette moléculaire. Pour ces dix états de Rydberg, l'excitation est majoritairement issue de la promotion d'un électron provenant de la HOMO dans une orbitale

de Rydberg. La dernière ligne montre un zoom de l'orbitale au niveau du squelette moléculaire pour visualiser la densité électronique restante au voisinage du cœur ionique. Tous ces état de Rydberg sont définis par un cœur ionique de type $(\text{HOMO})^{-1}$.

Enfin le dernier état calculé est l'état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$ à 7.448 eV qui a suscité notre intérêt du fait de sa forte réponse chirale observée par Pulm *et al.* Cet état de valence est fortement localisé et proviendrait à 75% de la transition d'un électron extrait de la HOMO-1. Il se pourrait que cette différence par rapport aux états plus bas en énergie se manifeste dans le signal chiral de photoélectrons. L'énergie des niveaux calculés ici est reportée dans le tableau 2.1. Nos calculs sont similaires à ceux de Singh *et al.* jusqu'au dernier état 3d (avec des décalage en énergie de -0.02 à -0.03 eV, différence peu significative bien que nous ayons utilisé la même fonctionnelle et la même base).

Les calculs TD-DFT nous donnent également la force d'oscillateur pour chacun des 12 états, caractérisant la probabilité de transition à 1 photon (Figure 2.10(a)). Cette force d'oscillateur est particulièrement forte pour le premier état 3p (0.022 u.a.) et l'état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$ (0.02 u.a.) comparés aux autres états. Notre étude visant dans un premier lieu cet état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$ et sa signature chirale, on s'est intéressé à la probabilité d'excitation de ces mêmes états à deux photons polarisés circulairement (Figure 2.10(b)). On observe que l'état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$ (12^{me} état) est largement défavorisé dans une situation de REMPI à deux photons contrairement au cas à 1 photon et ce quelque soit S_3 . Dans cette configuration, c'est l'état avec la plus faible probabilité d'absorption à deux photons représentant 1% du taux global d'absorption à deux photons tous états confondus considérant uniquement les 12 premiers. En polarisation circulaire (Figure 2.10(c)), c'est l'état 3s qui domine l'absorption à deux photons (à 100 u.a. soit 25% du taux d'absorption global) suivi de près par l'état 3p₂ et 3d₁ (16%). Le cas linéaire présente un profil d'absorption à deux photons assez différent. Dans un premier temps, l'état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$ reste largement minoritaire ce qui signifie qu'on ne pourra probablement pas le distinguer des autres états sauf si sa contribution dans l'asymétrie porte une signature forte. En revanche, l'état 3d₂ voit sa section efficace d'absorption diminuer de 255 u.a. en polarisation linéaire à 25 u.a. en circulaire, représentant en linéaire 34% du taux d'absorption à deux photons global sur ces 12 états alors que les quatre autres 3d sont entre 30 et 50 u.a. Ce déséquilibre au niveau de la région des Rydberg 3d indique que l'excitation des états de Rydberg 3d est très sensible à l'ellipticité du rayonnement et que certaines contributions vont être plus ou moins favorisées et probablement affecter le signal dichroïque. Il est donc intéressant d'examiner cette région énergétique pour différentes ellipticités, soit en fonction de S_3 .

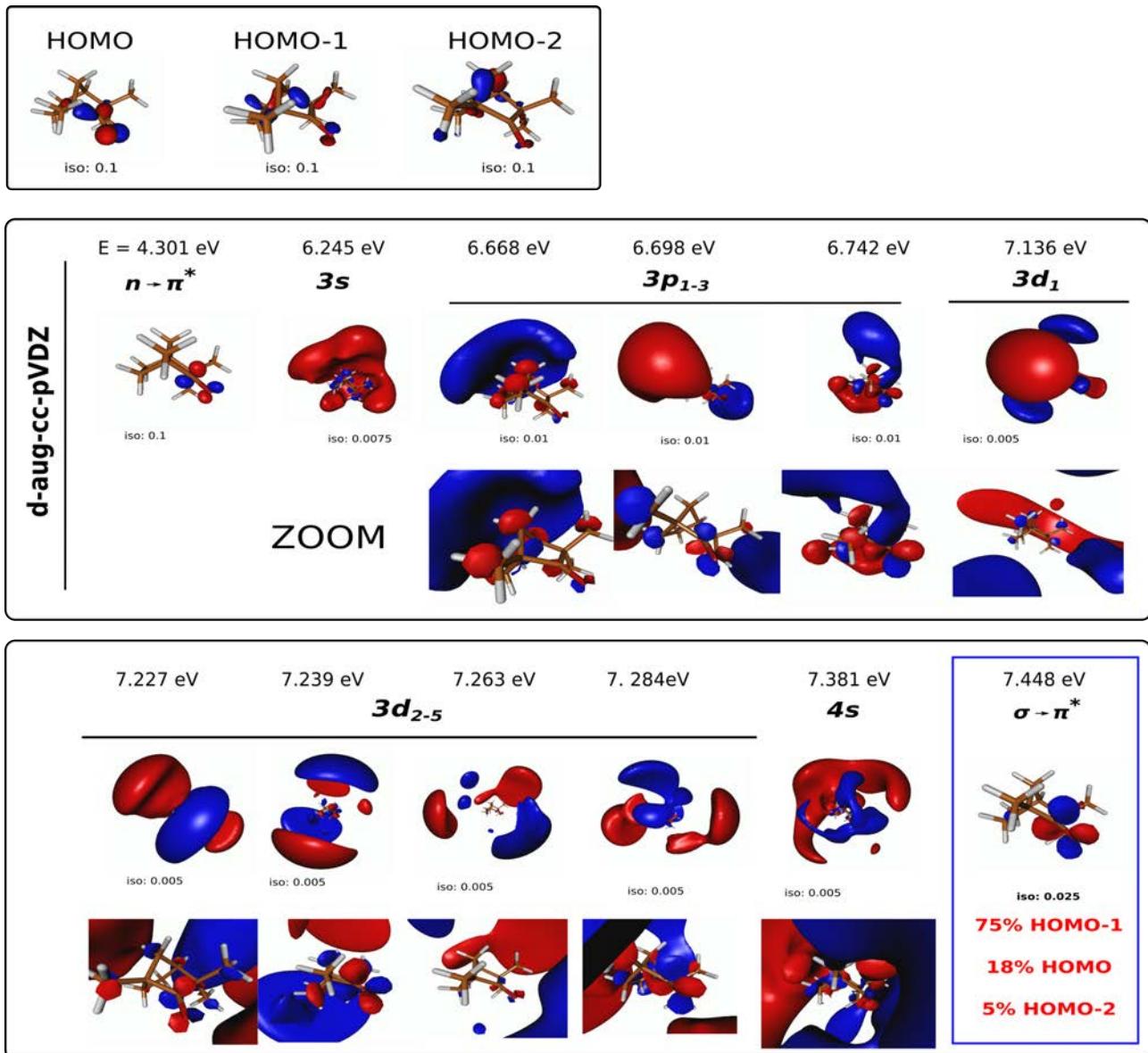


FIGURE 2.9 – Calculs TDDFT utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base d-aug-cc-pVDZ. On présente ici les niveaux d'énergie et les orbitales moléculaires des 12 premiers états excités de la fenchone couvrant les état de Rydberg s,p,d entre autres. Les 11 premiers états sont exclusivement obtenus à partir d'excitation depuis la HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). L'état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$ (12^{eme} état) d'intérêt attendu à 7.448 eV proviendrait majoritairement (75%) d'une excitation d'un électron depuis la HOMO-1. Ce caractère différent pourrait se refléter dans la réponse chirale.

2.5 Comparaison du PECD et du PEELD : vers un enrichissement spectroscopique

Dans un premier temps, on s'intéressera uniquement à la comparaison de deux valeurs de S_3 distinctes : $S_3 = -1$ pour étudier le cas circulaire et comparer aux études précédentes de PECD, puis $S_3 = -0.2$ assez proche du cas linéaire où les sections efficaces d'absorption à deux photons sont bien différemment équilibrées entre les états étudiés.

La Figure 2.11 illustre la sensibilité du signal asymétrique du REMPI-PEELD à l'excitation sélective pour ces deux valeurs de S_3 . La partie supérieure de chacune des quatre images montre

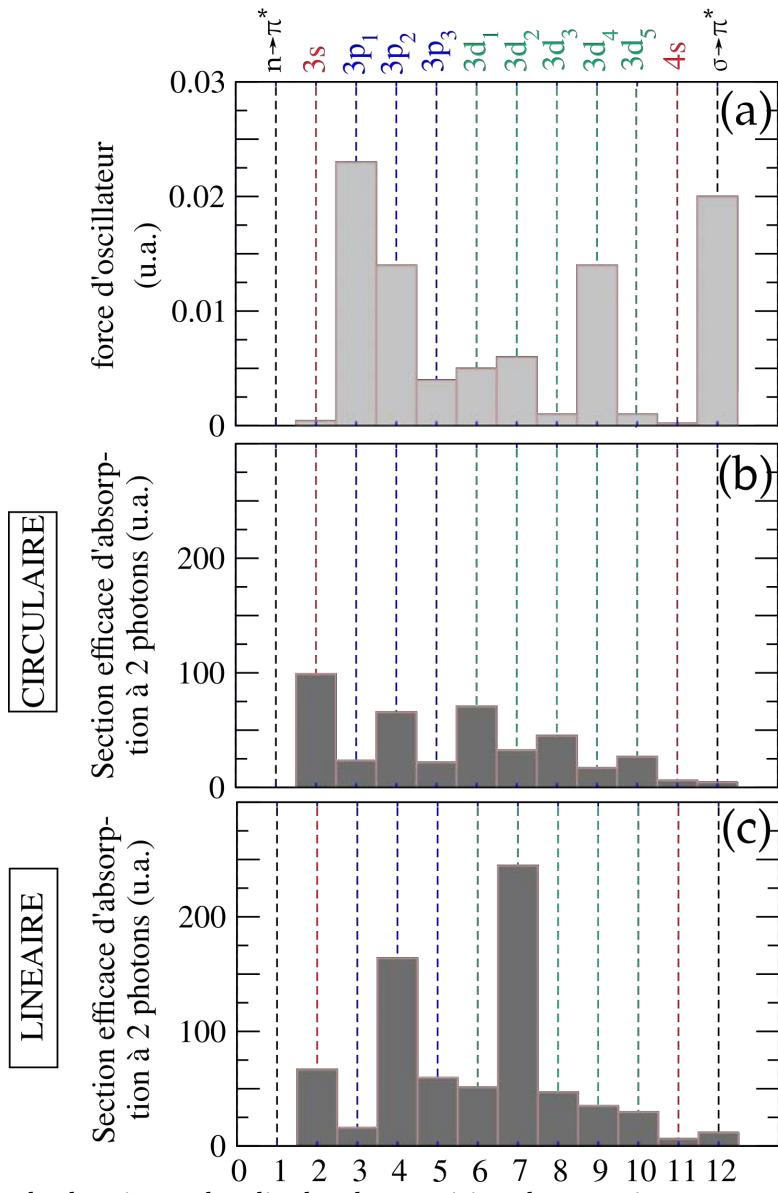


FIGURE 2.10 – Calculs théoriques des dipôles de transition des premiers états excités de la fenchone à 1 photon puis 2 photons dans les cas linéaire et circulaire calculés à la géométrie d'équilibre de l'état fondamental. (a) Forces d'oscillateur (équivalent à la probabilité d'excitation par absorption d'un photon) des 12 premiers états excités de la fenchone par TDDFT sur la base d-aug-cc-pVDZ. (b) Sections efficaces d'absorption à 2 photons polarisés circulairement pour les 12 premiers états excités. (c) Sections efficaces d'absorption à 2 photons polarisés linéairement.

les données expérimentales d'ionisation de la (+)-fenchone par des 3 photons à 358 nm (soit 6.92 eV à 2 photons) et la partie basse montre l'inversion pBasex. On peut voir que les structures des données expérimentales sont assez bien définies et très bien représentées par l'inversion.

En polarisation circulaire (ici gauche $S_3 = -1$), on observe trois composantes en énergie dans la PAD (a) avec une dominance de l'état le moins énergétique que l'on associera par la suite à l'état de Rydberg 3s ($E_{kin} \sim 0.7$ eV) suivi des états 3p ($E_{kin} \sim 1.2$ eV). La contribution de plus haute énergie (état 3d) est minoritaire dans la PAD mais présente une forte contribution Forward dans l'asymétrie en (c). En effet, le PECD associé présente deux contributions simples, majoritairement portées par du coefficient b_1 (pas de noeuds), de signes opposés mais d'amplitude similaire donnant un asymétrie proche de 2%. Ces deux contributions correspondent

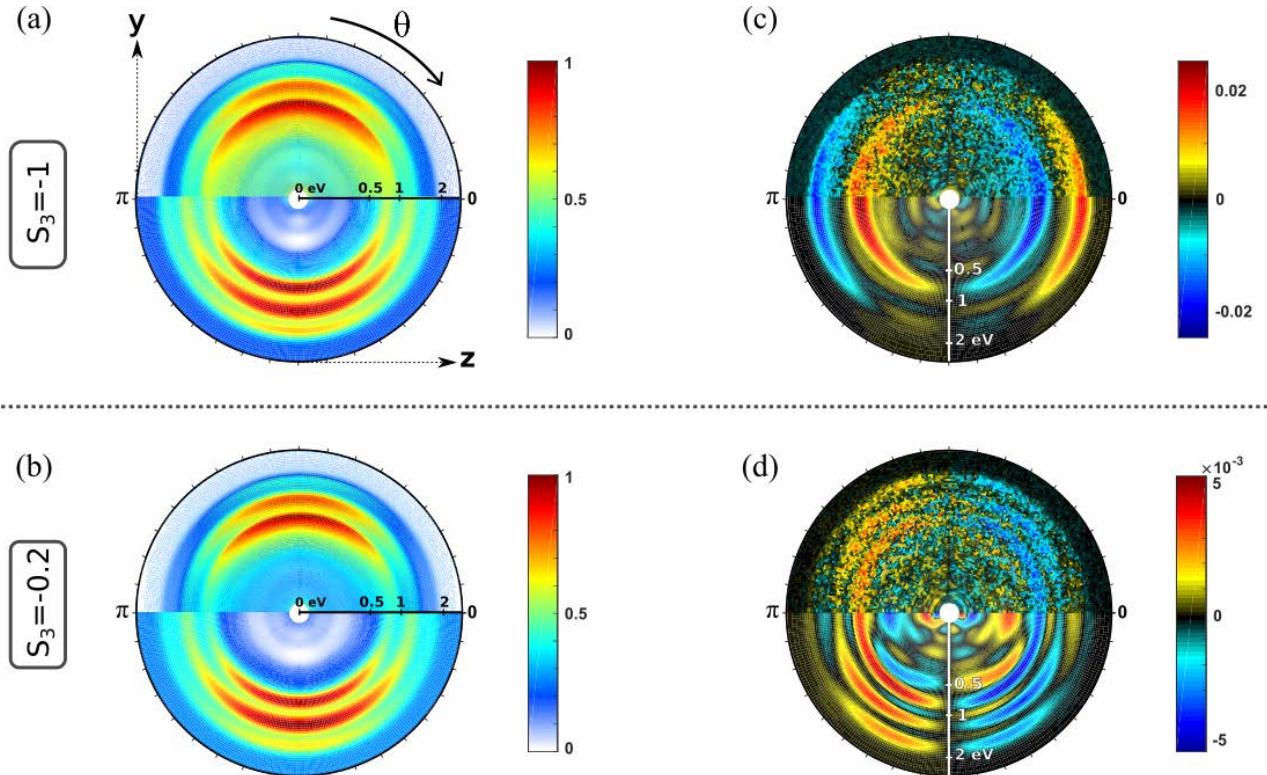


FIGURE 2.11 – 2D-PAD et PEELD pour une ionisation 2+1 REMPI à 358 nm (excitation à 6.93 eV) en polarisation circulaire ($S_3 = -1$) et elliptique ($S_3 = -0.2$). La partie haute des images ($y > 0$) montre les données expérimentales et la partie basse ($y < 0$) montre l'inversion pBasex. (a) PAD symétrisée obtenue pour $S_3 = -1$ et normalisée par les pixels d'intensité maximale. On distingue 3 composantes en énergie associées aux états de Rydberg 3s, 3p, 3d (voir plus loin pour le lien entre l'énergie cinétique et l'assignation Rydberg). (c) PECD normalisé par le maximum de la PAD associé présentant uniquement deux composantes de signe opposé. (b,d) sont identiques à (a,c) pour $S_3 = -0.2$. (b) La PAD montre trois composantes. (b) Le signal de PEELD non normalisé par S_3 est beaucoup plus structuré et comprend cette fois trois composantes.

aux états 3s et 3d. Ici l'état 3p ne montre pas de comportement chiral. En comparant aux résultats de Kastner *et al.* [Kastner et al., 2017] en Figure 2.3(c) à 359 nm, on obtient bien trois contributions dans le spectre de photoélectrons mais avec des poids relatifs différents de notre cas. Il faut se rappeler que l'expérience de Kastner et al., est menée avec des impulsions de 25 fs par rapport à 60-70 fs dans notre cas. La dynamique de conversion interne entre les états de Rydberg à cette échelle de temps entre en jeu, influençant les poids relatifs de chaque contribution et pouvant donc aussi changer la réponse chirale associée.

En regardant le cas à $S_3 = -0.2$ en Figure 2.11(b), on remarque une PAD très similaire au cas circulaire en terme de poids relatif des trois contributions. Cependant un rapide coup d'œil sur le PEELD en (d) nous indique un comportement très différent. Ici on distingue les contributions des trois états. Ces trois contributions sont de même signe et le motif angulaire de l'asymétrie est beaucoup plus structurée, présentant des traces évidentes du coefficient b_3 . Cette différence frappante entre le PECD et le PEELD illustre la capacité du PEELD à mettre en lumière des effets et contributions que le PECD n'exprime pas. Dans la suite du chapitre, on poursuit cette comparaison systématique du PECD et du PEELD en analysant leur évolution avec la longueur

d'onde.

2.5.1 Balayage de la longueur d'onde et étude des résonances des états intermédiaires

Afin d'étudier la sensibilité du processus REMPI-PEELD, nous commençons par analyser l'évolution de la décomposition de Legendre des distributions angulaires en fonction de la longueur d'onde du laser (Figure 2.12). La plus grande longueur d'onde (420 nm, $E_{phot}=2.95$ eV) correspond à une énergie d'excitation à 2 photons de 5.9 eV, et la longueur d'onde la plus courte (343 nm, $E_{phot}=3.61$ eV) à 7.22 eV. La largeur de bande des impulsions est d'environ 40 meV. Le signal est présenté en fonction de l'énergie d'ionisation, définie comme $IE = 3 \times E_{phot} - E_{kin}$, où $E_{phot} = hc/\lambda_0$ est l'énergie d'un photon de longueur d'onde λ_0 et E_{kin} est l'énergie cinétique des photoélectrons.

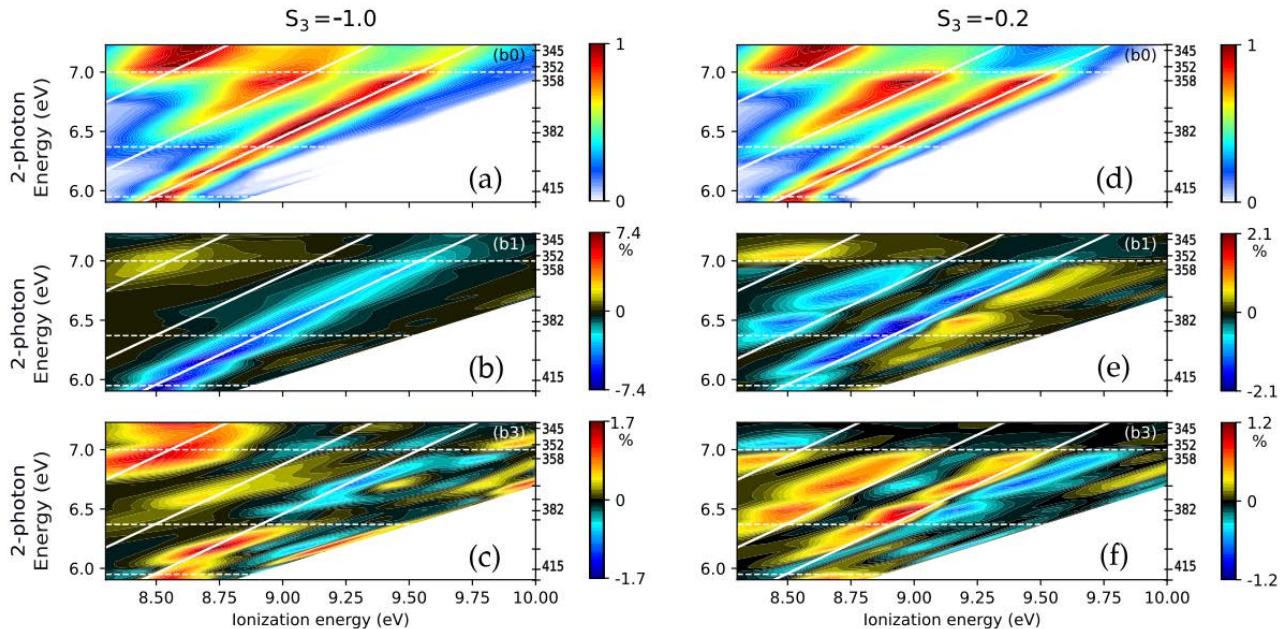


FIGURE 2.12 – Carte 2D représentant le signal REMPI décomposé sur la base des polynômes de Legendre en fonction de l'énergie d'ionisation et de l'énergie d'excitation à 2 photons (axe à gauche) et la longueur d'onde correspondante (axe à droite). De haut en bas : coefficients multiplicateurs des polynômes de Legendre b_0, b_1, b_3 obtenus par inversion d'Abel et normalisés par la valeur maximale de b_0 respective. Les états de Rydberg 3s, 3p et 3d sont repérés par les lignes continues (diagonales) blanches correspondant au respect de la règle de propension $\Delta_{vib} = 0$ dans l'ionisation des états de Rydberg respectivement à 5.95 eV, 6.37 eV et 6.94 eV (valeurs expérimentales ns-REMPI [Kastner et al., 2017] - Tableau 2.1). (a) Cas circulaire gauche $S_3=-1$. (b) Cas elliptique $S_3=-0.2$ proche du cas linéaire. Les lignes horizontales discontinues indiquent qualitativement les transitions observées dans ces cartes de PECD/PEELD. Les 11 longueurs d'onde utilisées sont indiquées sur le côté droit des figures et on mentionne celles qui serviront dans l'analyse des transitions par la suite. On note que la décomposition en polynômes de Legendre inclut le coefficient b_5 mais négligeable dans notre cas.

2.5.1.1 Polarisation circulaire

Lorsque le laser est polarisé circulairement (panneau de gauche Figure 2.12 (a-c)), le spectre de photoélectrons (représenté par le coefficient b_0) montre l'apparition progressive des différents

canaux d'excitation avec l'augmentation de l'énergie des photons. Ces canaux peuvent être identifiés en se basant sur les études spectroscopiques précédentes de Kastner *et al.* et Singh *et al.* L'excitation à deux photons atteignant un état de Rydberg d'énergie E_R laisse une certaine quantité d'énergie vibrationnelle E_{vib} dans l'ion, suivant $2 \times E_{phot} = E_R + E_{vib}$. L'absorption d'un troisième photon ionise un électron et lui confère une énergie cinétique E_{kin} produisant un ion dont l'énergie vibrationnelle est la même que celle de l'état de Rydberg, en supposant que les surfaces d'énergie potentielle de l'état de Rydberg et de l'ion sont quasi-parallèles : c'est la règle de propension à l'ionisation des états de Rydberg évoquée plus haut. Par conséquent, $3 \times E_{phot} = Ip_a + E_{kin} + E_{vib} = IE + E_{kin}$ où l' Ip_a est le potentiel d'ionisation adiabatique de la fenchone. L'énergie d'ionisation IE d'un état de Rydberg donné évolue donc comme $IE = Ip_a - E_R + 2E_{phot}$ puisque $E_{vib} = 2E_{phot} - E_R$. Les lignes blanches continues de la Figure 2.12 montrent effectivement la dépendance linéaire des énergies d'ionisation IE des états 3s, 3p et 3d en fonction de $2E_{phot}$. Les lignes blanches correspondent aux énergies E_R déterminées expérimentalement par Kastner *et al.* et reportées dans le Tableau 2.1.

Aux plus basses énergies de photons, seul l'état de Rydberg 3s est accessible. Lorsque l'énergie à deux photons atteint 6.4 eV (deuxième ligne horizontale discontinue), les électrons associés à l'ionisation depuis l'état 3p apparaissent à une énergie d'ionisation plus faible (i.e. E_R étant plus grand). La contribution du 3s demeure toutefois dominante pour une large gamme d'énergies d'excitation jusqu'à ce que l'énergie à deux photons atteigne 7.0 eV (dernière ligne discontinue blanche), où le signal provenant de l'excitation des états intermédiaires 3d prend le dessus dans le coefficient b_0 . Le profil général de ce spectre PES montrant la dominance de l'état 3s dans l'excitation à deux photons de polarisation circulaire est assez cohérente avec la section efficace d'absorption à deux photons calculées en Figure 2.10(b) où l'état 3s est plus important. Rappelons toutefois que ces dipôles de transition ne sont valides qu'à la géométrie d'équilibre de l'état fondamental. Singh *et al.* [Singh et al., 2020] ont calculé l'enveloppe Franck-Condon de l'état 3s avec l'état fondamental et celle-ci s'étend jusqu'à 0.6-0.8 eV d'énergie vibrationnelle, soit une énergie totale de 6.55-6.75 eV. Cette observation diffère de celle de Kastner *et al.*, qui ont observé un rendement de photoélectrons plus important pour les états 3p que pour les 3s en utilisant des impulsions de 25 fs [Kastner et al., 2017]. D'autre part, nos résultats sont cohérents avec les travaux plus récents de cette même équipe, utilisant des impulsions ns [Kastner et al., 2020] illustrant l'importance de la conversion interne pour redistribuer la population de l'état 3p à l'état 3s. Nos résultats expérimentaux, obtenus avec des impulsions de 60-70 fs, montrent qu'une conversion interne significative se produit sur une échelle de temps de quelques dizaines de femtosecondes, entre 25 fs et 60 fs.

En se concentrant maintenant sur le signal asymétrique dans l'émission avant/arrière de photoélectrons, décomposé dans les cartes représentant les coefficients b_1 et b_3 (Figure 2.12(a)), il est clair que la réponse chirale est dominée par la contribution de l'état 3s, dans toute la gamme d'énergies de photons balayées. Aucune signature claire des états 3p ou 3d n'est perceptible

dans la carte b_1 par rapport à l'amplitude de la réponse du 3s. En revanche, le coefficient b_3 montre du signal lié aux états 3p, 3d et d'amplitude comparable au 3s à partir de 6.4 eV d'excitation à deux photons (deuxième ligne blanche discontinue) bien qu'il reste très faible par rapport au signal du 3s en dessous de ces 6.4 eV, lorsqu'il est le seul état atteignable. Notons aussi que le coefficient b_3 de l'état 3s change de signe à partir de ce seuil de 6.4 eV.

2.5.1.2 Polarisation elliptique

Nous avons vu dans la Figure 2.11 que la photoionisation chirale par une lumière polarisée circulairement et elliptiquement pouvait produire des distributions angulaires radicalement différentes. Pour évaluer la généralité de cette affirmation, nous portons maintenant notre attention sur les cartes b_0 , b_1 et b_3 enregistrées à $S_3 = -0.2$ en Figure 2.12(d-f). Dans le spectre de photoélectrons b_0 , nous observons une distribution du poids relatif de chacune des trois contributions bien plus équilibrée. Cette observation différente du cas circulaire trouve aussi du sens en regardant les sections efficaces d'absorption à deux photons en linéaire Figure 2.10(c) où les contributions sont trouvées plus importantes pour les 3p₂ et 3d₂.

Chaque série de Rydberg contribue significativement aux coefficients b_1 et b_3 , notamment la série 3p présentant un fort signal asymétrique contrairement au cas circulaire. Lorsque l'énergie d'excitation est supérieure à 6.4 eV, la composante b_1 du PEELD associée à l'état 3s se divise en deux lobes de signes opposés. Une autre transition se situe dans la région 3d autour de 7 eV d'excitation (troisième ligne discontinue) et est principalement visible en polarisation elliptique. Nous observons un changement de signe brutal des paramètres d'asymétrie $b_{1,3}$ et presque plus de signal provenant des autres voies d'excitation pour des énergies d'excitation plus hautes.

2.5.1.3 PECD et PEELD intégré

L'évolution du signal chiral provenant de ces trois séries de Rydberg peut être étudiée plus en détail par intégration en énergie autour des lignes continues blanches correspondant à une énergie E_R fixe et représentées sur la Figure 2.12. Notons que la résolution du VMI (de 10%, soit 100 meV à $E_{kin} = 1$ eV) combinée avec la largeur spectrale des impulsions UV de 40 meV, ne nous permet pas de différencier les trois composantes 3p et les cinq composantes 3d en énergie cinétique. L'intégration en énergie est réalisée sur une largeur d'environ 500 meV (intégration sur 8.5 pixels en moyenne autour du centre du pic et calibration 4.32×10^{-4} eV/pixel).

Pour une étude en polarisation circulaire, l'asymétrie est généralement caractérisée quantitativement par la valeur du Dichroïsme Circulaire de Photoélectrons (PECD) calculé à partir des coefficients multiplicateurs des polynômes de Legendre. Nous calculerons le Dichroïsme Elliptique de PhotoElectrons (PEELD) de la même manière en normalisant par la valeur de $|S_3|$ associé afin de prendre en compte la proportion de photons polarisés circulairement dans le

rayonnement ionisant comme suit :

$$\text{PECD} = \frac{2b_1 - 0.5b_3 + 0.25b_5}{b_0} \quad (2.3)$$

$$\text{PEELD}_{norm} = \frac{\text{PECD}}{|S_3|} \quad (2.4)$$

Dans toute notre analyse, le coefficient b_5 reste négligeable par rapport aux $b_{1,3}$, on ne le considérera donc pas dans la suite.

La figure précédente nous a permis d'identifier plusieurs variations brutales dans la distribution de photoélectrons (symétrique et antisymétrique) principalement dues à l'accessibilité de nouveaux états quand on augmente l'énergie d'excitation. Ici la Figure 2.13 montre l'asymétrie 1D intégrée pour chaque série de Rydberg.

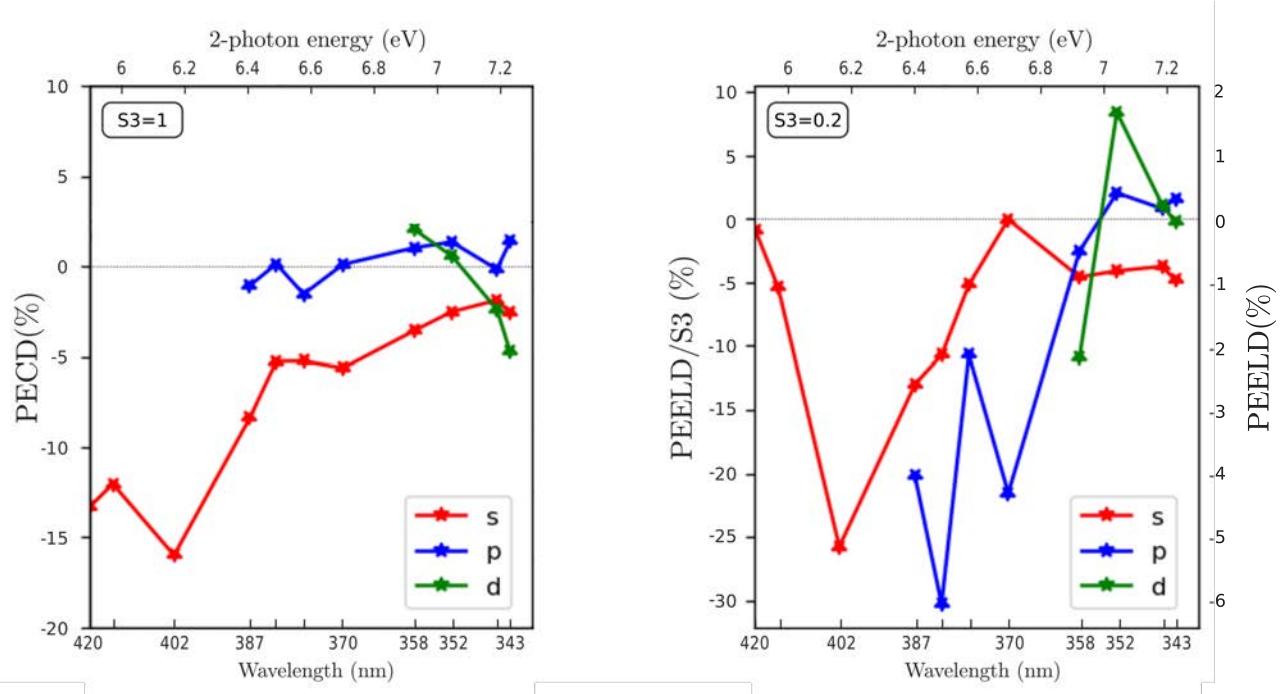


FIGURE 2.13 – PECD et PEELD en fonction de la longueur d'onde du rayonnement (énergie d'excitation à deux photons) intégré sur 8.5 pixels pour les contributions du 3s (rouge), 3p (bleu), 3d (vert), correspondant respectivement à 450, 630 et 830 meV. Les valeurs de PEELD ainsi que de PEELD_{norm} sont indiquées pour comparer la réponse chiroptique en normalisant ou pas par le nombre de photons circulaires dans le rayonnement ionisant. Les lignes joignant les points expérimentaux sont des lignes pour guider l'oeil.

Dans le cas de la polarisation circulaire ($S_3 = -1$), on observe une tendance générale monotone pour les trois canaux. À une énergie à deux photons de 5.90 eV (2×420 nm), un PECD de -13.2 % provenant de l'état 3s est observé. Ceci est en parfait accord avec la valeur mesurée dans [Kastner et al., 2017] entre 440 et 420 nm. Le PECD provenant du canal 3s atteint une amplitude maximale de -16% à 5.98 eV (2×402 nm) puis diminue dès que la série 3p est énergétiquement accessible autour de 6.4 eV jusqu'à atteindre -3% autour de 7.19 eV (2×345 nm). Cette diminution du signal dichroïque du 3s liée à l'état 3p constitue la première transition d'intérêt. Le PECD du canal 3p reste entre -/+ 2% sur toute la gamme d'énergie, en accord

avec Kastner et al., et suit une diminution monotone tout comme le 3s. L'excitation de la série 3d dans le cas circulaire ne semble pas influencer significativement le comportement chiral des états 3s et 3p. L'état 3d montre un changement de signe du PECD qui s'inscrit dans une tendance monotone commençant à +2% à 6.93 eV d'excitation (2×358 nm) et atteint -4.6% à 7.23 eV (2×343 nm).

Dans le cas elliptique/quasi-linéaire ($S_3 = -0.2$), l'évolution du PEELD en fonction de l'énergie des photons montre une tendance globalement similaire, mais présente également quelques caractéristiques plus brutales. Pour le canal 3s, le PEELD est très faible à 5.9 eV (2×420 nm), atteignant environ -1% après normalisation par S_3 contre -13.3% en polarisation circulaire. L'augmentation de l'énergie des photons entraîne une augmentation abrupte de l'amplitude du PEELD_{norm}, atteignant -26.3% à 5.98 eV (2×402 nm), énergie maximisant le PECD également. De nouveau, la diminution de la réponse chirale du 3s est initiée dès l'apparition de l'état 3p. Le PEELD de l'état 3p montre une énorme augmentation par rapport au PECD. En effet, le PEELD brut atteint -6% à 6.49 eV (2×382 nm), soit plus de 3 fois la valeur du PECD à cette énergie de photon. Ceci est remarquable puisque le rayonnement produisant le PEELD contient 5 fois moins de photons polarisés circulairement que celle qui produit le PECD. Le PEELD normalisé PEELD_{norm} atteint 30%. Ceci indique que l'excitation de la série 3p par un champ polarisé linéairement sélectionne un ensemble de molécules dont la réponse chiroptique d'ionisation est très forte. Ceci est dû à la fois à l'effet du tenseur d'excitation d'ordre 2, M^{f,S_0} et au fait que l'asymétrie d'électron peut dépendre très fortement de l'orientation moléculaire et de sa distribution. Comme illustré dans la figure 2.10 (b,c), non seulement le paquet d'ondes électroniques créé dans la série 3p est différent en polarisation linéaire et en polarisation circulaire, mais l'anisotropie d'excitation associée y est aussi drastiquement différente en fonction de cette polarisation. Contrairement au cas circulaire, l'arrivée de la série 3d vers 6.9 eV (Figure 2.13) est marquée par une forte diminution de l'asymétrie de l'état 3p et un inversement de la tendance de l'état 3s. L'accessibilité des états 3d semble avoir un effet sur les autres états constituant ainsi la deuxième transition que nous étudierons. Enfin, le PEELD de l'état 3d atteint des valeurs élevées et est très sensible à la longueur d'onde d'excitation, montrant des variations abruptes en moins de 0.20 eV d'excitation supplémentaire, passant de -10% à 7.05 eV à 8% à 7.19 eV et s'annulant à 7.23 eV.

Pour mieux comprendre les transitions identifiées au seuil d'accessibilité des séries, nous nous concentrerons maintenant sur quelques longueurs d'onde spécifiques de ces transitions dans les sections suivantes.

2.6 Étude détaillée des transitions en longueur d'onde

Afin d'avoir une vision globale de l'évolution de la PAD et du PEELD sur l'ensemble du balayage en longueur d'onde, on pose ici la Figure 2.14 présentant l'évolution des distribution

2D symétriques et asymétriques que nous discuterons en détail autour de chaque transition dans les sous-sections suivantes.

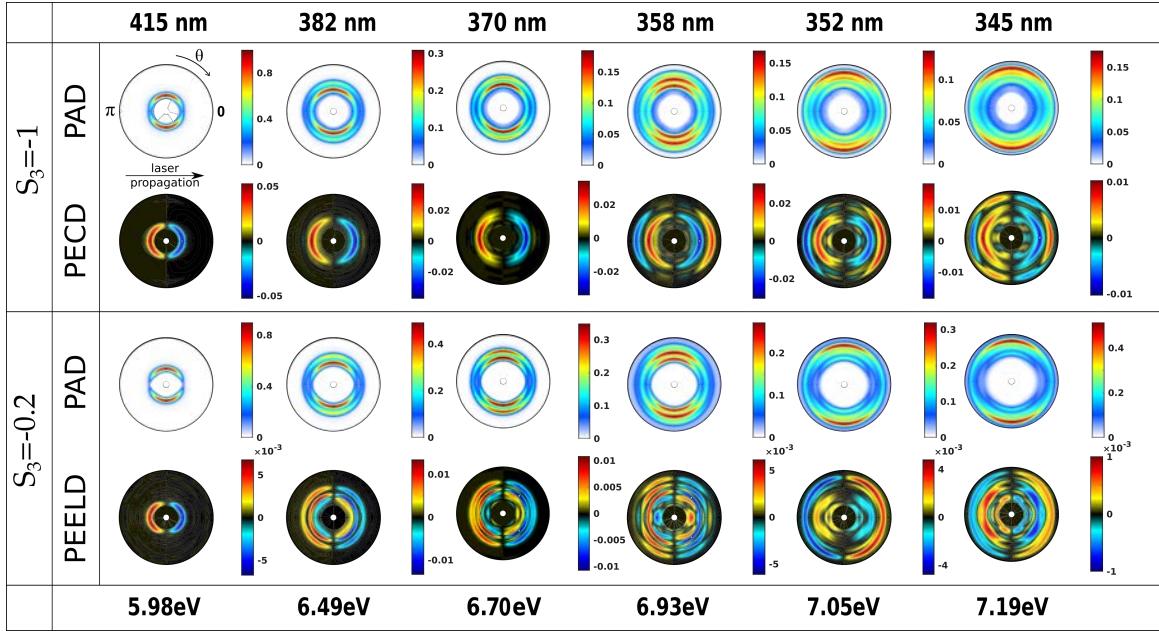


FIGURE 2.14 – Évolution de la PAD et du PEELD dans les cas circulaire et elliptique. Normalisation du PEELD par le maximum de la PAD correspondante.

2.6.1 Transition entre excitation de l'état de Rydberg 3s seul et des états de Rydberg 3s-3p

On commence par étudier l'influence de l'état de Rydberg 3p dans le processus de REMPI à son seuil d'accessibilité, soit autour de 6.4 eV. La Figure 2.15(a) présente pour $S_3 = -1$ et $S_3 = -0.2$, la distribution angulaire de photoélectrons et le PEELD quand seul l'état 3s est énergétiquement accessible en 2+1 REMPI (2×415 nm, 5.98 eV d'excitation à deux photons, soit $E_{vib}(3s)$ de seulement 30 meV). Ces cartes de PAD et de PEELD montrent toutes deux une unique composante en énergie cinétique et ce pour les deux valeurs de S_3 . Ces distributions angulaires peuvent être analysées en traçant leur décomposition en polynômes de Legendre. L'analyse des données brutes comprend des polynômes de Legendre jusqu'à l'ordre 6. Seuls les coefficients b_0, b_1, b_3 (on note $b_{0,1,3}$) ont des amplitudes et comportements significatifs. La Figure 2.15(b) présente la dépendance en énergie cinétique de ces trois coefficients principaux respectivement le spectre de photoélectrons b_0 et $b_{1,3}/(b_0|S_3|)$ les coefficients d'asymétrie. Ici la normalisation des $b_i(E_{kin})/|S_3|$ est complétée par une normalisation par $b_0(E_{kin})$. Pour extraire des barres d'erreur du signal, on découpe le film original de 1200 images en sous-film de 160 images (soit 6 motifs/périodes d'asymétrie).

On procède ensuite à une analyse de Fourier comme décrit dans la section 2.3.3.2 sur chaque sous-film pour extraire le PAD et le PEELD que l'on inverse avec pBasex. L'ensemble des valeurs extraites pour chaque coefficient b_i permet de procéder à une statistique de *Student* pour trouver un intervalle de confiance à 68%. Cet intervalle est représenté par la largeur du tracé

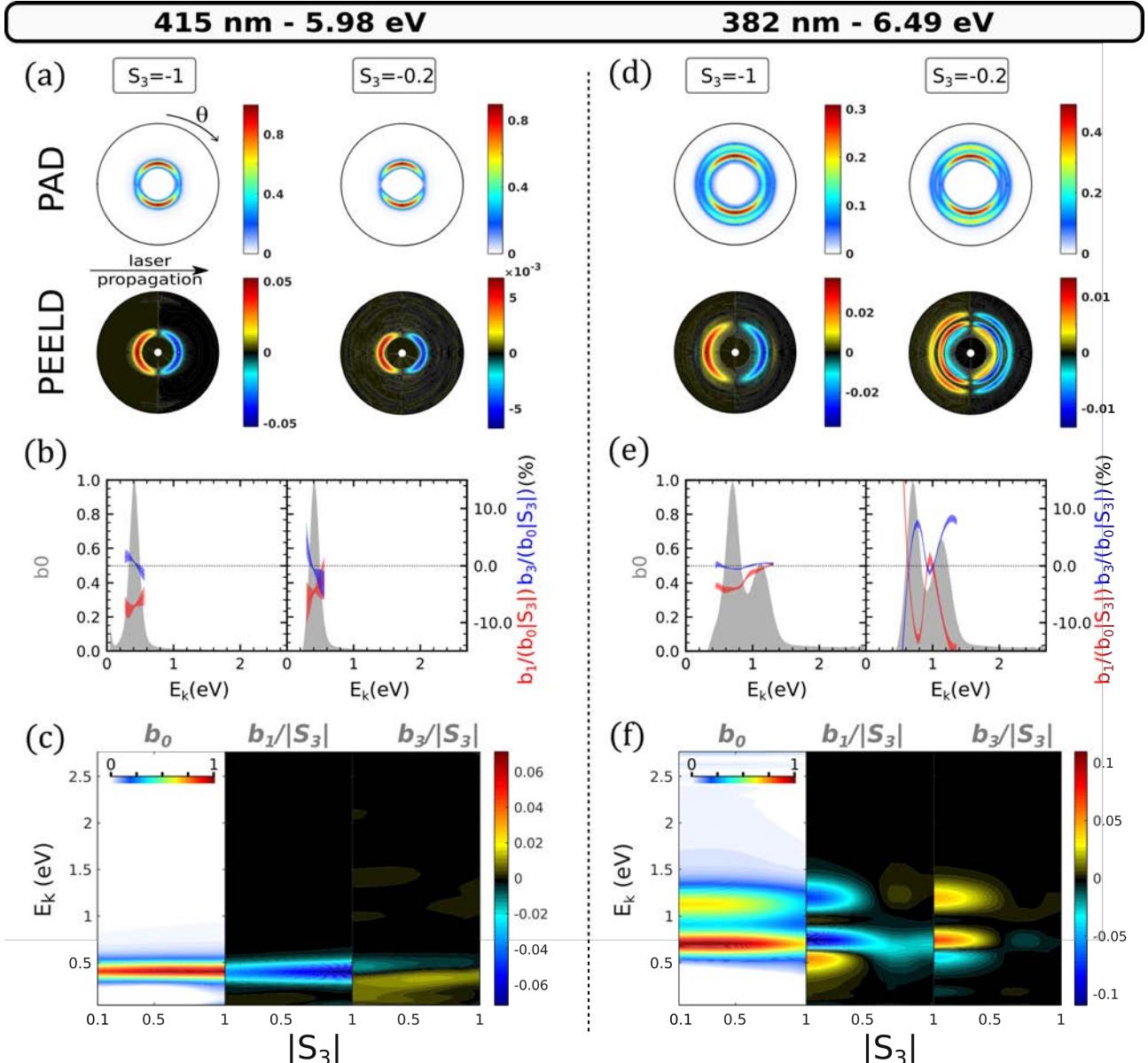


FIGURE 2.15 – Transition entre état de Rydberg 3s seul et états de Rydberg 3s-3p entre 5.98 eV et 6.49 eV d'énergie d'excitation à deux photons. (a) PAD et PEELD à 415 nm (5.98 eV) obtenus pour pour $S_3 = -1$ et $S_3 = -0.2$. La PAD est normalisée par le maximum de toutes les PAD et le PEELD est normalisé par le maximum de la PAD correspondante pour chaque ellipticité. (b) Distribution en énergie cinétique des coefficients b_0 et $b_{1,3}/(b_0|S_3|)$ pour $S_3 = -1$ et $S_3 = -0.2$. Ici la normalisation est faite en $b_0(E_{kin})$ (c) Évolution des coefficients b_i en fonction de S_3 de -0.1 à -1. Ici les b_i sont normalisés par le maximum de b_0 sur toute la plage de valeurs de S_3 et E_{kin} . De plus les coefficients $b_{1,3}$ sont également normalisés par S_3 pour tenir compte de la non linéarité du signal dichroïque avec le nombre de photons circulaires dans le rayonnement. Pour différencier les normalisations, nous appellerons ces coefficients b_i^{norm} (d-f) Idem que (a-c) mais enregistré à 382 nm (6.49 eV).

de $b_{1,3}/(b_0|S_3|)$ en Figure 2.15(b). En comparant les deux ellipticités, on ne remarque d'effet particulier sur aucun des paramètres et on note simplement un coefficient $b_1/(b_0|S_3|)$ entre -5 et -8 % et un coefficient $b_3/(b_0|S_3|)$ quasi nul.

L'évolution des coefficients des polynômes de Legendre en fonction de S_3 est montrée en Figure 2.15(c). Ces coefficients b_1 et b_3 sont toujours normalisés par $|S_3|$ mais la normalisation par la quantité d'électrons produits est faite en prenant la valeur maximale de b_0 à chaque ellipticité

S_3 (et non pas par la distribution $b_0(E_{kin})$, comme dans la Figure 2.15(b)). Nous nommerons cette dernière normalisation b_i^{norm} pour les différencier de $b_i/(b_0|S_3|)$ tracés pour un S_3 donné (Figure 2.15(b)).

Le taux d'ionisation, caractérisé par l'intégration de b_0 , maximise lorsque la polarisation est circulaire ($|S_3| = 1$). Ceci contredit l'image simple des processus d'ionisation multiphotonique, censés maximiser lorsque le champ laser est le plus fort, soit en polarisation linéaire. Cette caractéristique a déjà été observée par Singh *et al.* et interprétée comme résultant d'un dichroïsme circulaire-linéaire dans l'étape de photoexcitation. Les coefficients des polynômes de Legendre impairs varient très peu avec S_3 (Figure 2.15(c)). Cette faible variation de ces coefficients révèle que quelque soit la polarisation, le paquet d'ondes électroniques reste le même avec une très faible dépendance de l'asymétrie d'électron à l'anisotropie d'excitation peuplant l'état 3s. Effectivement en n'ayant qu'une seule série de Rydberg impliquée à une seule composante dite 's', le caractère électronique du paquet d'ondes ne peut changer. Combiné avec le caractère 's' de cette fonction, ceci implique que l'ionisation est peu sensible aux changements de l'anisotropie d'excitation créée autour de 6 eV. Ces conclusions se confirment dans le coefficient b_3^{norm} (qui normalement reflète l'importance de l'anisotropie d'excitation dans l'asymétrie d'électron [Comby *et al.*, 2016]) : ce dernier reste faible quelque soit S_3 au contraire des autres énergies d'excitation que nous allons maintenant commenter.

Dès que l'état 3p devient accessible, excitation au dessus de 6.4 eV et plus, les distributions angulaires PAD montrent deux contributions : celle de l'état 3s qui est dominante et celle de l'état 3p à plus haute énergie de photoélectrons comme illustré sur la Figure 2.15(d) à 382 nm. Le PECD ($|S_3| = 1$) semble similaire au cas à 415 nm quand seul l'état 3s est accessible avec aucune contribution claire des états 3p. En revanche, le PEELD à $S_3 = -0.2$ diffère complètement en faisant apparaître une forte asymétrie dans l'état 3p et une asymétrie du 3s divisée en deux composantes de signes opposés. En observant le comportement des coefficients $b_i/(b_0|S_3|)$ en Figure 2.15(e), on note dans le cas circulaire un $b_1/(b_0|S_3|)$ de -4.3% et un $b_3/(b_0|S_3|)$ quasi-nul pour le 3s et des coefficients bien plus faibles pour les 3p alors que le cas elliptique montre une augmentation fulgurante des coefficients $b_1/(b_0|S_3|)$ et $b_3/(b_0|S_3|)$ pour les deux pics de photoélectrons 3s et 3p. Pour l'état 3s, on obtient respectivement $b_1/(b_0|S_3|) = -12.7\%$ et $b_3/(b_0|S_3|) = 7.2\%$ autour de $E_{kin} = 0.8$ eV, menant à un PEELD_{norm} de -29.0% face à -8.3 % en circulaire. Le cas de l'état 3p est encore plus impressionnant passant d'un PECD de 0.8% à un PEELD_{norm} atteignant - 33.7% correspondant à une amplification d'un facteur 42 de la réponse chirale. Cette amplification dénote ici un énorme effet de l'orientation moléculaire sélectionnée par les résonances 3p dans l'ionisation avec une asymétrie de photoélectrons caractérisée notamment par l'apparition d'un très fort $b_3/(b_0|S_3|)$.

L'évolution de ces coefficients sur une variation continue de l'ellipticité ($S_3 \in [0.1;1]$) montre également quelques caractéristiques intéressantes (Figure 2.15(f)). Le comportement du taux de photoionisation est cette fois maximal pour une polarisation linéaire, soit une situation inverse à 415 nm. Il en est de même du coefficient d'asymétrie b_1^{norm} qui maximise à $S_3 = 0.1$. Le signal chiral provenant de l'état 3s présente une deuxième composante à plus faible énergie cinétique

(soit plus grande énergie d'ionisation) et de signe opposé. Cette deuxième composante que nous nommerons $3s_2$, suit exactement la même évolution en S_3 que la composante b_1 du 3p et les composantes b_3 qui reflètent les anisotropies d'excitation :

- ce fractionnement n'apparaît qu'à partir des longueurs d'onde permettant l'excitation de la bande 3p.
- l'amplitude de l'état $3s_2$ maximise en quasi-linéaire tout comme celle de l'état 3p.
- enfin cette asymétrie n'a une amplitude significative que tant que $S_3 < 0.5$ tout comme les états 3p. Il en est de même pour le coefficient b_3 .

À $S_3 = -0.5$ le signal du coefficient b_1^{norm} s'affaisse et devient nul pour les états $3s_2$ et 3p. Cette transition dans le b_1^{norm} s'accompagne de la chute du b_3^{norm} et ce même pour la composante originale de l'état 3s, à ~ 0.7 eV. On en conclue que la série 3p et la composante $3s_2$ sont fortement liées et que l'asymétrie associée est fortement contrôlée par l'ellipticité du rayonnement, soit par l'anisotropie d'excitation de la résonance 3p. Ici le choix du S_3 permet d'amplifier la réponse chirale de 3p/ $3s_2$ mais aussi de l'éteindre complètement. L'apparition d'une nouvelle composante en énergie du 3s avec une signature chirale dictée par la série de Rydberg 3p est ici une preuve supplémentaire d'un couplage non-adiabatique déjà effectif sur 60-70 fs entre les états 3p/3s. En effet, sans la série 3p, le 3s ne peut présenter plusieurs composantes en énergie du fait de la règle de propension des états de Rydberg.

Cette nouvelle composante $3s_2$ résulterait de la relaxation partielle depuis le 3p avant absorption du dernier photon ionisant dans ce REMPI 2+1. Ce processus de conversion interne doit être extrêmement rapide (< 60 -70 fs) pour transférer de la population des 3p vers le 3s. Notons aussi que pour une même énergie totale, l'énergie vibrationnelle du 3s est différente si celui-ci est peuplé directement par le tenseur d'ordre 2 ou si il est peuplé par relaxation d'un paquet d'onde initialement créé dans la série 3p.

Dans nos expériences REMPI-PEELD avec des impulsions de 60-70 fs, plusieurs effets sont donc en jeu, dont les poids varient en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation S_3 :

- les sections efficace d'excitation des états 3p et 3s qui varient à la fois en longueur d'onde (voir [Singh et al., 2020] avec la modélisation des enveloppes Franck-Condon), mais aussi en S_3 (voir Figure 2.10).
- l'impact de l'anisotropie d'excitation sur l'asymétrie d'électron qui peut varier en fonction de S_3 .
- le couplage non-adiabatique 3p-3s qui varie en fonction de la longueur d'onde, mais aussi peut varier en fonction de S_3 à travers les états 3p différemment peuplés, ainsi qu'un paquet d'onde nucléaire différent dans chacun de ces 3 états.

En conclusion, le signal PEELD montre une signature claire du couplage non adiabatique, qui disparaît en polarisation circulaire du fait d'une anisotropie d'excitation des 3p défavorable à asymétrie d'électron. Une autre manière de le formuler : l'anisotropie d'excitation des 3p, résultant de l'utilisation d'un rayonnement à faible ellipticité dans le schéma REMPI en 2+1, rend la conversion interne 3p-3s très visible dans le signal PEELD.

2.6.2 Apparition des états 3d au seuil

Les Figures qui vont suivre se présentent sous la même forme que la Figure 2.15 mais ciblant d'autres transitions en énergie d'excitation identifiées sur Figure 2.12. Ici on se concentre sur l'apparition des états 3d et son influence sur le signal chiroptique. Le comportement est identique entre 382 nm (Figure 2.15) et 370 nm, soit entre 6.49 - 6.70 eV d'énergie à deux photons, si ce n'est que le poids des états 3p augmente dans le PES (voir Figure 2.18 (b)), tandis que le signal asymétrique a diminué de moitié en amplitude entre 382 nm et 358 nm mais sans changer de signe. Ceci montre que l'énergie cinétique des photoélectrons, qui a augmenté de 217 meV, n'a pas beaucoup d'effet sur le PECD et le PEELD dans cet intervalle d'énergie de photon.

À 358 nm (6.93 eV - Figure 2.16(d-f)), la contribution de l'état 3d apparaît dans le PES (e) et la PAD (d) sous la forme d'une troisième composante de photoélectrons à plus haute énergie (rayon le plus externe). Dans le cas circulaire, en comparant Figure 2.16(d) et (a) ce nouvel état se traduit dans l'asymétrie par une nouvelle contribution de signe opposé à l'état 3s et aussi forte que ce dernier. La contribution de l'état 3p n'apparaît toujours pas en polarisation circulaire dans l'asymétrie, comme pour les précédentes longueurs d'onde. L'asymétrie liée au 3d atteint ici un PECD de 3.8% à comparer au -6.4% pour l'état 3s. À $|S_3| = 0.2$, on retrouve le comportement asymétrique du 3s et du 3p précédent, notamment avec la double composante de l'état 3s et la composante de l'état 3p qui disparaît vers $|S_3| = 0.5$. La composante asymétrique liée à l'état 3d est plus structurée en $|S_3| = 0.2$ qu'en $|S_3| = 1$ avec un très fort b_3 et surtout un b_1 de signe opposé au cas circulaire. De ceci résulte un PEELD_{norm} de -12.1% de même signe et d'amplitude proche des composantes des états 3s, 3p et 3d purs (Figure 2.16(e)).

La Figure 2.16(f) montre un taux d'ionisation quasi-indépendant de $|S_3|$ dans le b_0 . Une caractéristique intéressante du b_1^{norm} de l'état 3d est le changement de signe vers $S_3=-0.5$. Le fait que toutes les observables des composantes des états 3s et 3p ne changent pas en atteignant le seuil d'excitation des états 3d (entre 370 nm et 358 nm) peut nous laisser penser que la série 3d n'est pas couplée dynamiquement aux deux premières séries de Rydberg.

2.6.3 Excitation au delà du seuil des états 3d

En passant à 352 nm, soit 120 meV plus haut en énergie d'excitation, le spectre de photoélectrons a drastiquement changé avec une inversion de la balance des états excités : l'ionisation depuis l'état 3s devient minoritaire et les états 3d deviennent fortement dominant en polarisation linéaire (Figure 2.16(h)). La contribution des états 3d dans la PES reste majoritaire sur

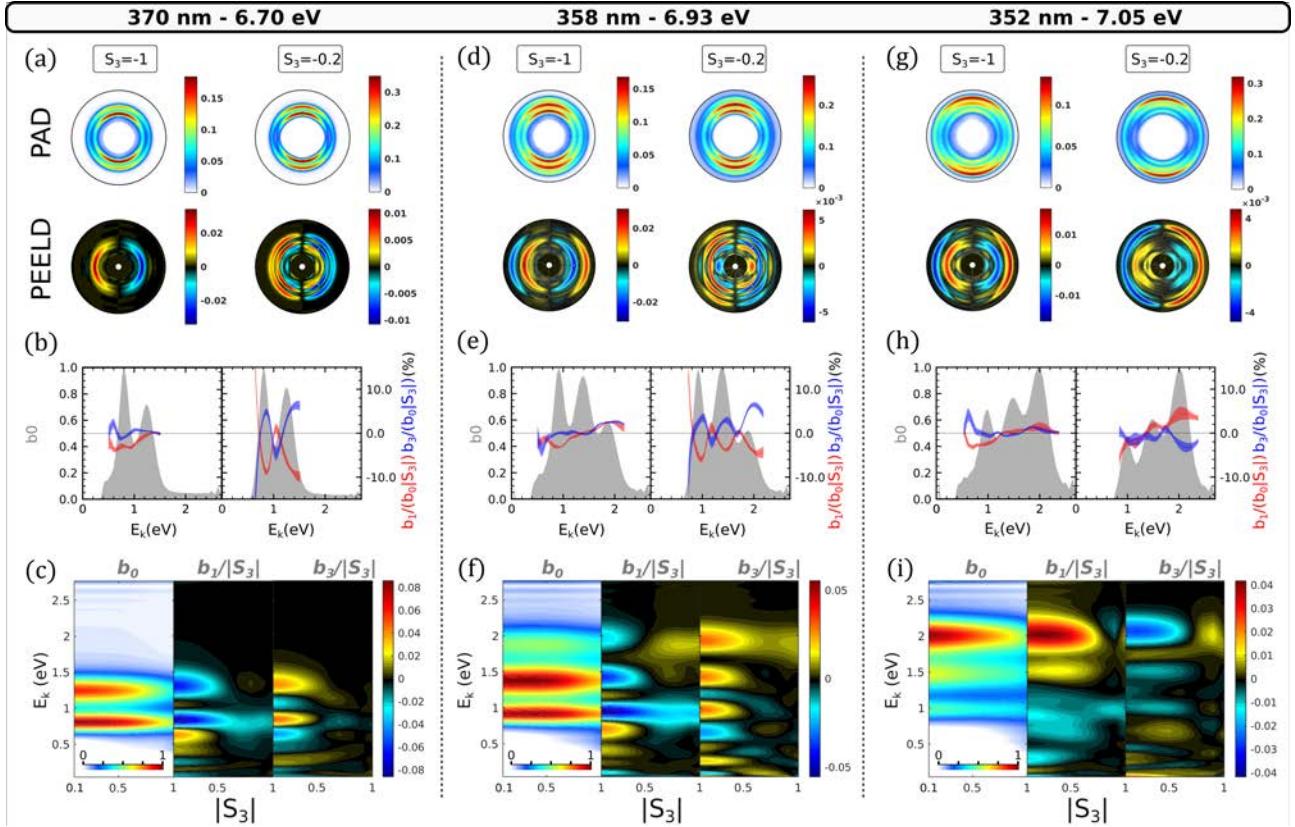


FIGURE 2.16 – Transition entre les états de Rydberg 3s-3p et 3s-3p-3d respectivement à 6.70 eV et 7.05 eV d'énergie d'excitation à deux photons. (a) PAD et PEELD à 370 nm (6.70 eV) obtenus pour pour $S_3 = -1$ et $S_3 = -0.2$. La PAD est normalisée par le maximum de toutes les PAD et le PEELD est normalisé par le maximum de la PAD correspondante pour chaque ellipticité. (b) Distribution en énergie cinétique des coefficients $b_{0,1,3}$ pour $S_3 = -1$ et $S_3 = -0.2$. (c) Évolution des coefficients b_i en fonction de $|S_3|$ de 0.1 à 1. Ici les $b_{1,3}^{norm}$ sont obtenus comme pour la figure 2.15 : normalisés par le maximum de b_0 sur toute la plage de valeurs de S_3 et par S_3 pour tenir compte de la non linéarité du signal dichroïque avec le nombre de photons circulaires dans le rayonnement. (d-f) et (g-i) Idem que (a-c) mais respectivement à 358 nm (6.93 eV) et à 352 nm (7.05 eV).

l'ensemble des valeurs de S_3 (voir b_0 en (i)) avec un taux d'ionisation diminuant avec S_3 . Cette transition abrupte en l'espace de 120 meV peut s'expliquer à partir de la figure 2.10(b,c) montrant les sections efficaces d'absorption à deux photons en linéaire et en circulaire. Dans le cas linéaire, le deuxième état de la bande 3d ($3d_2$) est largement dominant par rapport aux autres états 3d, 3p et 3s. On peut donc en déduire que les mesures au seuil du 3d à 358 nm (6.93 eV) n'atteignent que l'état $3d_1$ attendu à 7.14 eV alors qu'à 352 nm (7.05 eV), on atteint toujours le $3d_1$, mais aussi le $3d_2$ attendu à 7.23 eV. Notons que les trois autres états 3d restants sont trop peu différenciés en énergie pour être spectralement identifiés.

Les énergies des états issues de calculs théoriques sont souvent surévaluée par rapport aux énergies expérimentales. En comparant nos calculs avec les résultats de ns-REMPI expérimentaux de Singh et al., on remarque un écart systématique entre 0.2 et 0.3 eV pour les états 3s et 3p (voir Tableau 2.1). Il paraît donc tout à fait possible que l'état $3d_1$ calculé à 7.14 ± 0.25 eV soit atteint à 6.93 ± 0.045 eV et que 120 meV plus haut, on atteigne le $3d_2$.

Dans le cas circulaire, le PECD 2D (Figure 2.16(g)) est similaire en forme au cas précédent (d) (352 vs 358 nm). Mais encore une fois, le PEELD révèle d'énormes variations de la dépendance angulaire et signe du signal asymétrique en passant de 358nm à 352 nm que le PECD ne détecte pas. En comparant l'asymétrie associée à ce nouvel état en fonction de $|S_3|$ en Figure 2.16(f,i), on observe un coefficient b_1 et un b_3 complètement perturbées par l'excitation de l'état $3d_2$ qui domine complètement l'asymétrie jusqu'à $|S_3| < 0.7$. Par exemple à $|S_3| = 0.2$, le PEELD_{norm} de l'état 3d vaut 10.2% pour 4.2% et -4% dans les états 3p et 3s respectivement. On remarque que l'asymétrie liée à l'état 3p est devenue positive et qu'on n'identifie plus le couplage 3p/3s résultant en une composante 3s₂.

A 6.93 eV, seulement 22% à 26 % (variant en fonction de S_3) du paquet d'onde semble créé dans le 3d comme le reflète la PES des figures 2.16 (e). Cette proportion est déterminée en ajustant la PES par trois gaussiennes (pour les trois séries de Rydberg) et en calculant l'aire sous la courbe de chacune comparé à l'aire totale. Singh et al. [Singh et al., 2020] mesurent quant à eux que ~ 75% du paquet d'onde est créé directement avec un caractère 3d. Ainsi en considérant :

- le spectre d'absorption collecté par REMPI de Singh et al. avec ~ 75% de caractère 3d à 2×352 nm
- 43 à 53 % (avec S_3 décroissant) de notre PES de caractère 3d à 352 nm (Figure 2.16-h)
- des coefficients b_1 et b_3 avec une dépendance en $|S_3|$ quasi identiques entre les 3d et les 3p (linéaire avec $|S_3|$ puis césure à $S_3=0.7$)
- une permutation du signe de l'asymétrie liée aux états 3p entre 358 et 352 nm en moins de 12 meV d'excitation supplémentaire

Nous sommes amenés à conclure que sur 60 à 70 fs, un second couplage non-adiabatique est également en place lorsqu'on peuple directement les autres états $3d_{i>1}$, transférant de la population de la série 3d vers la série 3p et donc possiblement 3s.

Augmenter l'énergie d'excitation à 7.19 eV (345 nm) n'impacte pas significativement le rapport entre les différentes composantes du spectre de photoélectrons (b_0) établi à 352 nm. En revanche le signal asymétrique n'y est pas insensible (Figure 2.17(c,f,i)). Dans un premier temps, le PEELD associé à la série 3d diminue de près d'un facteur 10 (de 4% à 0.5% (voir Figure 2.17(c,f) vers $|S_3| = 0.2$). Ensuite, on n'observe plus de transitions claires en fonction de $|S_3|$. Ce brouillage du signal asymétrique peut être dû à la quasi-dégénérescence des sous-états $3d_{2-5}$ tous répartis au sein d'une dizaine de meV. Dans un tel mélange d'états, on ne peut identifier clairement un canal d'excitation particulier. Toutes les contributions à l'asymétrie de photoélectrons se moyennent, menant à une diminution de l'amplitude du signal (elle ne sont pas toutes de même signe comme nous l'avons vu entre $3d_1$ et $3d_2$). Notons cependant que le changement de signe du b_3 en fonction de $|S_3|$ est maintenant plus marqué, de telle sorte que la structure

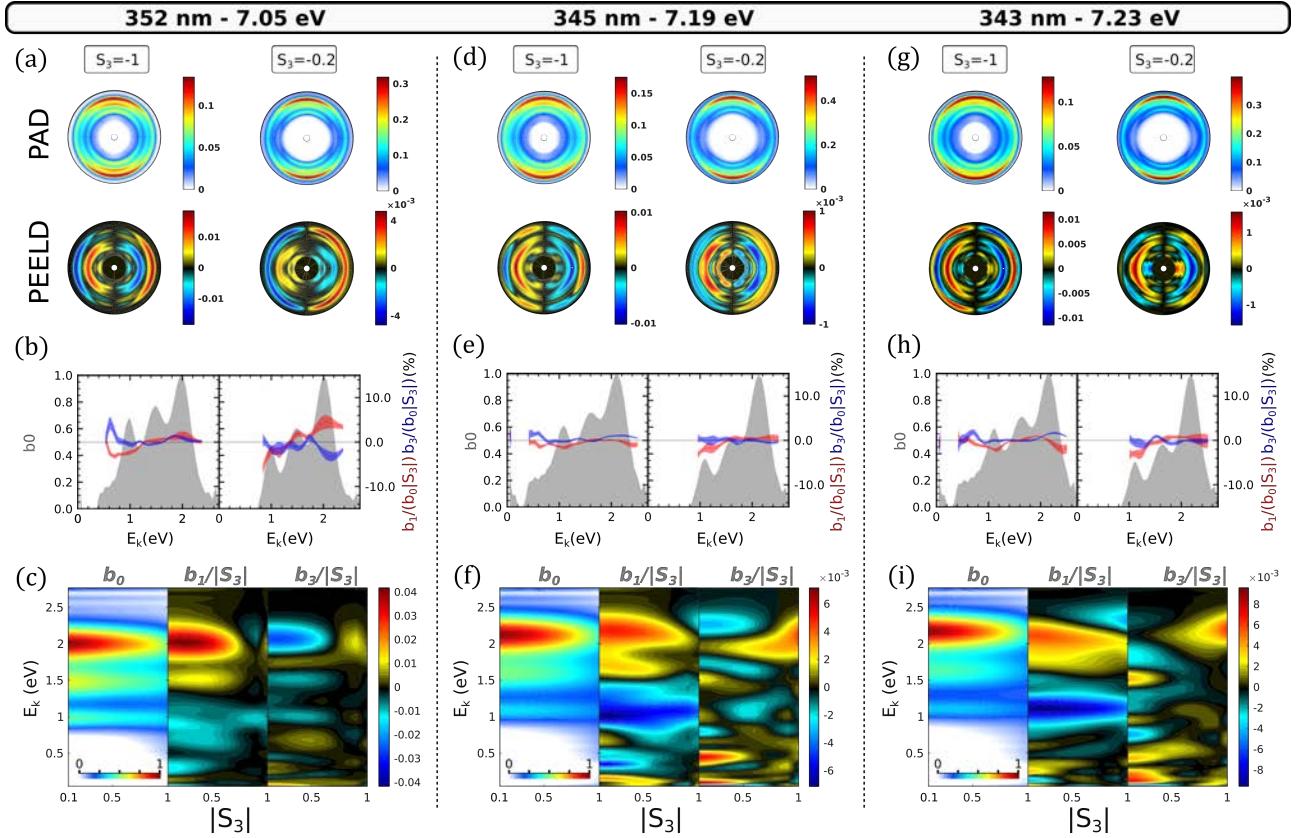


FIGURE 2.17 – Évolution du signal chiroptique au delà de la bande 3d entre 7.05 eV et 7.23 eV d'énergie d'excitation à deux photons. (a) PAD et PEELD à 352 nm (7.05 eV) obtenus pour $|S_3| = 1$ et $|S_3| = 0.2$. La PAD est normalisée par le maximum de toutes le PAD et le PEELD est normalisé par le maximum de la PAD correspondante pour chaque ellipticité. (b) Distribution en énergie cinétique des paramètres $b_{0,1,3}$ pour $|S_3| = 1$ et $|S_3| = 0.2$. (c) Évolution des coefficients b_i en fonction de $|S_3|$ de 0.1 à 1. Ici les b_i sont normalisés par le maximum de b_0 sur toute la plage de valeurs de $|S_3|$ et $b_{1,3}$ sont également normalisés par $|S_3|$ pour tenir compte de la non linéarité du signal dichroïque avec le nombre de photons circulaires dans le rayonnement. (d-f) et (g-i) Idem que (a-c) mais respectivement à 345 nm (7.19 eV) et à 343 nm (7.23 eV).

angulaire du PECD est fortement modifiée à partir de 7.19 eV.

À 7.23 eV, on observe un léger regain de l'asymétrie du 3s au détriment des états 3d dans le $|S_3|$ en (i), accompagné d'une restructuration du coefficient $b_3/|S_3|$ en différentes composantes de signe opposé apparaissant pour $|S_3| < 0.5$ à nouveau. À nos deux dernières longueurs d'ondes (345 et 343 nm - 7.19 et 7.23 eV), il est clair que l'on n'est plus du tout censé pouvoir peupler l'état 3s ($E_{3s}=5.95$ eV) ni même les 3p ($E_{3p} \sim 6.4\text{--}6.5$ eV) par voie directe. Le fort signal dichroïque émanant au moins de l'état 3s ($b_1/|S_3|$ en (i)) pourrait provenir d'une conversion interne vers le 3s nécessitant un nouveau couplage. Nous pouvons ici lister quelques hypothèses libres que nous n'essayerons pas de vérifier ici :

- (i) Est-ce un couplage depuis l'état 3d directement vers l'état 3s ?
- (ii) un couplage entre les états 3d et 3p qui relaxerait ensuite vers l'état 3s comme vu au-delà 6.5 eV ?
- (iii) un couplage des états 3d vers le second état de valence $\sigma \rightarrow \pi^*$ qui est attendu dans

cette gamme d'énergie, puis vers l'état 3s ? En effet comme vu sur la figure 2.10, ce second état de valence n'a pas de force d'oscillateur significative pour être peuplé directement.

2.7 Ouverture du PEELD à la spectroscopie femtoseconde

Bien que la plus part de nos conclusions se basent sur des modification d'un signal dichroïque propres aux molécules chirales, un certain nombre d'informations peut être tiré de la dépendance de la PES (b_0) avec $|S_3|$, observable achirale. En effet, nous avons vu que l'identification de couplages pouvait se faire au travers de l'étude des rapports de branchement des différentes séries. Nous montrons ici que l'évolution du spectre de photoélectrons avec l'ellipticité que l'on balaye renseigne également sur ces couplages. En particulier dans le cas du couplage 3p-3s au seuil d'ionisation du 3p qui est la première transition étudiée.

Comme illustré sur la Figure 2.18(a), on retrouve que tant que la résonance à deux photons implique directement l'état 3s, l'ionisation est maximisée en polarisation circulaire (jaune et vert clair). Au contraire pour un état 3s peuplé par couplage non adiabatique, l'ionisation depuis le 3s maximise de plus en plus vers une polarisation linéaire. Nous assignons ce comportement principalement à l'anisotropie d'excitation du 3p reportée sur le 3s.

La Figure 2.18 (b) illustre le rapport de branchement du 3s dans l'ionisation qui se trouve maximisée en polarisation circulaire quelle que soit la longueur d'onde. Ce comportement est assigné à une probabilité d'ionisation des états 3p bien plus faible en polarisation circulaire qu'en linéaire. Au fur et à mesure qu'on s'éloigne des transitions directes vers l'état 3s, la contribution des états 3p, bien que restant la composante principale b_0 de la PES, diminue passant de 62.2% à 387 nm en $|S_3| = 1$ à 43.6% à 370 nm en $|S_3| = 0.1$. Finalement le couplage non-adiabatique apparaît également sur la largeur de la composante 3s qui s'élargit au fur et à mesure que la série 3p domine l'excitation comme illustré sur la figure 2.18 (c).

Ainsi à 6.49 eV, nous avons deux types de paquets d'ondes vibrationnelles "cohabitant dans la 3s" : la partie basse énergie cinétique en $E_{kin} < 0.62$ eV avec un $b1$ positif que nous avons nommé $3s_2$ est assignée au paquet d'ondes vibrationnelles créées par couplage non-adiabatique, tandis que la partie haute énergie est une superposition de deux contributions un 3s peuplé directement et un 3s peuplé par couplage non adiabatique.

2.8 Conclusion

Ces travaux viennent compléter quelques récents travaux de REMPI chiral dans la fenchone. L'idée principale était d'aller explorer une région plus vaste et haute en énergie que les travaux précédents afin de trouver une signature chirale d'un état de valence parmi de nombreux états de Rydberg en jouant le rôle d'état intermédiaire dans l'ionisation. Les travaux précédents ont sondé les premier états de Rydberg 3s et 3p de la fenchone via le Dichroïsme Circulaire de

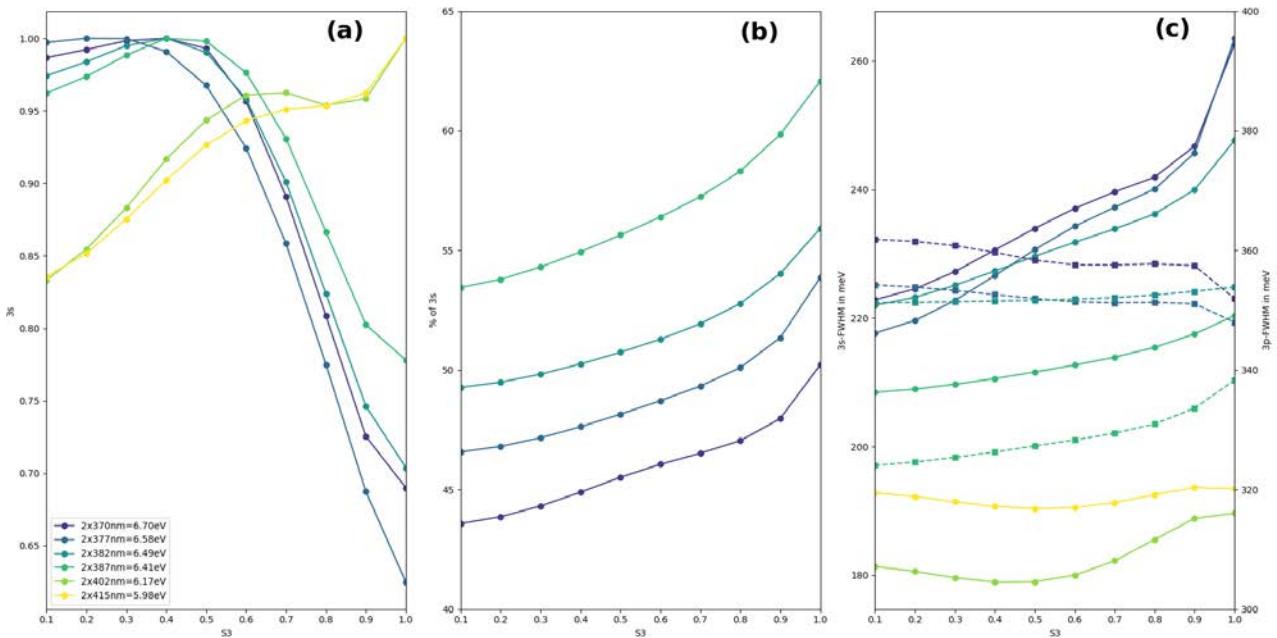


FIGURE 2.18 – Le spectre de photoélectron b_0 a été fitté par deux gaussiennes pour extraire l'amplitude de la composante de basse énergie reliée à une ionisation depuis l'état 3s et celle à haute énergie reliée à la série 3p. (a) L'amplitude de la composante 3s en fonction de S_3 normalisée à son maximum en fonction de S_3 (b) la proportion d'électron produit depuis l'état 3s dans la PES. Ici ne sont pas reportée la proportion de 3s de 100% enregistrée à 415 et 402 nm. (c) les largeurs à mis-hauteur des gaussiennes pour la composante 3s (échelle de gauche-trait continu) ainsi que la composante 3p (échelle de droite-trait discontinu).

PhotoElectron (PECD). Dans des récents travaux sur la détermination d'excès énantiomérique, notre équipe a présenté une technique de dichroïsme de photoélectrons non plus dans le cas d'ionisation par une lumière circulaire mais pour toute une gamme d'ellipticité du rayonnement (PEELD). Cette technique scannant l'ellipticité en continu enrichit grandement le signal spectroscopique et dichroïque en jouant sur l'anisotropie d'excitation qui sélectionne une classe d'orientation moléculaire et qui impacte grandement la réponse chirale du système.

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats expérimentaux de REMPI 2+1 à l'échelle femtoseconde dans lesquelles nous avons fait varier la longueur d'onde du rayonnement sur un plage de 420 nm à 343 nm, permettant de balayer une dizaine d'états intermédiaires jusqu'à la bande des états de Rydberg 3d et potentiellement plus. Additionnellement, nous avons ajouté la variable ellipticité du rayonnement dans notre expérience et nous avons mesuré les asymétries dans l'émission avant/arrière des photoélectrons dans la direction de propagation du laser pour 11 longueurs d'ondes différentes et pour toutes les ellipticités. Ces mesures expérimentales sont accompagnées de calculs théoriques de TD-DFT de notre équipe nous aidant à assigner les différents états énergétiques que l'on excite et justifier quelques comportements du signal chiroptique en s'appuyant notamment sur les calculs de section efficace d'absorption à deux photons des 12 premiers états de la fenchone pour deux états extrêmes de polarisation que sont $|S_3| = 1$ et $|S_3| = 0$.

Nous avons ainsi pu montrer les mesures expérimentale de PECD et PEELD multiphotonique

REMPI (2+1) provenant de l'ionisation d'états de Rydberg 3s, 3p et 3d dans la (+)-fenchone pour des énergies d'excitation à deux photons de 5.90 eV à 7.23 eV. Nous avons confirmé par la richesse des informations du PEELD que les états Rydberg 3s et 3p sont fortement couplés et que ce couplage se manifeste dans l'asymétrie de photoélectrons par l'apparition d'une deuxième composante de l'état de Rydberg 3s constituant une violation de la règle de propension de ces états. Cet effet n'apparaît pas dans le PECD seul. Plusieurs estimations de la durée de ce processus proviennent des travaux précédents à haute résolution. Nous avons contribué à réduire la borne supérieure expérimentalement de l'échelle de temps sur laquelle cette conversion interne a lieu en proportion suffisante pour en voir les effets. Il s'agit d'un processus ultra-rapide se produisant plus rapidement que l'absorption séquentielle de 2 photons en moins de 60-70 fs étant la durée de nos impulsions.

La technique PEELD nous a permis de mettre en évidence le rôle de différents états intermédiaires dans l'asymétrie séparés de seulement 120 meV (entre 358 et 352 nm). Cette distinction ne peut pas être faite par simple spectroscopie de photoélectrons à l'échelle femtoseconde à cause d'impulsions trop larges en énergie. C'est encore une fois un résultat mis en lumière par l'anisotropie d'excitation et qui est totalement invisible dans le PECD.

Cette étude et ces résultats permettent de mettre en lumière les intérêts spectroscopiques du PEELD. Cette technique est un outil de choix très sensible et très riche dans le cas d'ionisation multiphotonique impliquant des états intermédiaires résonants (REMPI). Cette technique a permis beaucoup d'observations que le PECD standard ne peut pas fournir. De plus, la dernière section montre que la technique PEELD peut aussi trouver un intérêt spectroscopique pour des systèmes achiraux élargissant grandement le champ d'application.

Notre objectif moteur pour ces travaux, qui était d'observer une signature chirale d'un état de valence bien localisé dans la fenchone, n'a pas été atteint. Augmenter l'énergie de photon encore plus haut pourrait permettre de le détecter ou de détecter un couplage entre le valence et les états de Rydberg plus bas si une signature claire de conversion interne apparaît.

Dans la suite de cette thèse, la méthode PEELD sera réutilisée dans un régime d'ionisation de champ fort bien différent, illustrant une fois de plus la versatilité de cette technique.

Chapitre 3

Dichroïsme elliptique de photoélectrons rétrodiffusés dans un régime de champ fort

Contexte des travaux et contributions : Ce travail expérimental est le dernier que j'ai débuté en fin de thèse. Différentes campagnes expérimentales ont été réalisées au CELIA avec Debabrata Rajak, Yann Mairesse et moi-même en collaboration distancielle avec le Weizmann Institute (Omer Kneller, Shaked Rozen et Nirit Dudovich). Ces travaux sont toujours en cours avec l'interprétation de certains phénomènes restant à élucider. Dans ce chapitre, on se contentera donc de présenter les résultats préliminaires prometteurs des deux campagnes expérimentales. Mon implication personnelle dans ce travail a consisté à mettre en place le dispositif expérimental, apporter des modifications successives au spectromètre imageur de vecteur vitesse afin d'améliorer les conditions d'imagerie ainsi qu'à procéder à l'acquisition et l'analyse des données.

3.1 État de l'art et motivation	90
3.1.1 L'ionisation en champ fort	90
3.1.2 Le PECD en régime de champ fort	93
3.1.3 Les électrons rétrodiffusés, quel intérêt pour le PECD ?	96
3.2 Détails expérimentaux et analyse : Le retour du PEELD	97
3.2.1 Contrôle des polarisations	97
3.2.2 Type de signal et analyse	100
3.3 Résultats expérimentaux	104
3.3.1 Calibration et énergie de photoélectrons rétrodiffusés	104
3.3.2 Premiers signaux chiraux	105
3.3.3 Tentatives d'optimisation de l'imagerie	109
3.3.4 Des ailes de papillon dans la fenchone	112
3.3.5 Rétrodiffusion chirale dans différents composés	115
3.3.6 Distribution 3D et plan de polarisation	117
3.4 Conclusion et perspectives	119

3.1 État de l'art et motivation

3.1.1 L'ionisation en champ fort

L'ionisation en champ fort est largement étudiée depuis des décennies, et est à la base de toute la physique attoseconde. Nous décrivons ici qualitativement les mécanismes en jeu, avec comme objectif de déterminer à quelles étapes du processus d'ionisation une sensibilité à la chiralité peut émerger.

Lorsqu'une molécule est plongée dans un champ laser intense $E(t)$, la barrière de potentiel moléculaire est significativement déformée et oscille au cours du temps. Ceci est illustré sur la Figure 3.1 dans le cas simplifié d'un potentiel Coulombien à un centre atomique. Lorsque le champ électrique passe par un zéro, le potentiel moléculaire est inchangé, soit aux temps 1, 3 et 5 de la figure 3.1. Dès que l'amplitude du champ augmente (entre 1 et 2), le potentiel est modifié par le champ et la barrière de potentiel est abaissée. L'épaisseur de la barrière est minimale à l'extremum du champ en 2. Cet abaissement de la barrière permet à des électrons de passer dans le continuum par effet tunnel. La probabilité d'ionisation tunnel décroît exponentiellement avec l'épaisseur de la barrière. L'ionisation est donc localisée temporellement autour des extrema du champ électrique (points 2 et 4). De plus, les électrons des orbitales les moins liées (HOMO-Highest Occupied Molecular Orbital), subissant une barrière la plus étroite, sont favorisés dans ce processus.

Les électrons ainsi libérés du potentiel moléculaire sont dès lors contrôlés par le champ électrique du laser. Selon l'instant auquel ils sont libérés du potentiel, ils peuvent suivre différents types de trajectoire. Les électrons libérés avant le maximum du champ (entre 1 et 2 ou entre 3 et 4) s'éloignent rapidement du cœur ionique, et sont appelés électrons "directs" (Figure 3.1(a)). L'approximation du champ fort (*Strong Field Approximation, SFA*), modèle très répandu et appliqué avec succès à de nombreuses situations, consiste à négliger l'influence du potentiel ionique sur le mouvement des électrons libérés. On traite donc les électrons comme des particules 'libres' de l'interaction coulombienne et simplement plongées dans un champ laser. Ainsi peut-on déterminer leur énergie cinétique par un traitement classique. Dans ce cadre, les électrons "directs" ont une énergie cinétique maximale $E_{max}^{direct} = 2U_p$ avec le potentiel pondéromoteur $U_p = E^2/4\omega_0^2$ en unités atomiques, E étant l'amplitude du champ électrique et ω_0 sa fréquence.

Dans les spectres typiques de photoélectrons en régime de champ fort [Paulus et al., 1994], on retrouve la contribution de ces photoélectrons directs notamment dans la structure ATI (*Above Threshold Ionisation* soit l'ionisation au-dessus du seuil) illustrée en Figure 3.2. La Figure 3.2(1) présente les spectres ATI mesurés dans l'argon à différentes intensités laser, (a) étant la plus faible et (d) la plus forte. Dans ces spectres, on observe typiquement une diminution de la quantité de photoélectrons produit avec l'énergie cinétique qui augmente. La première partie du spectre, soient les électrons de plus faible énergie, suit une diminution dont la tendance est représentée par la pente bleue pour le spectre (b). Cette pente décrit le comportement des électrons directs d'énergie inférieure à $2U_p$ et parvient à décrire l'ensemble du spectre que pour les

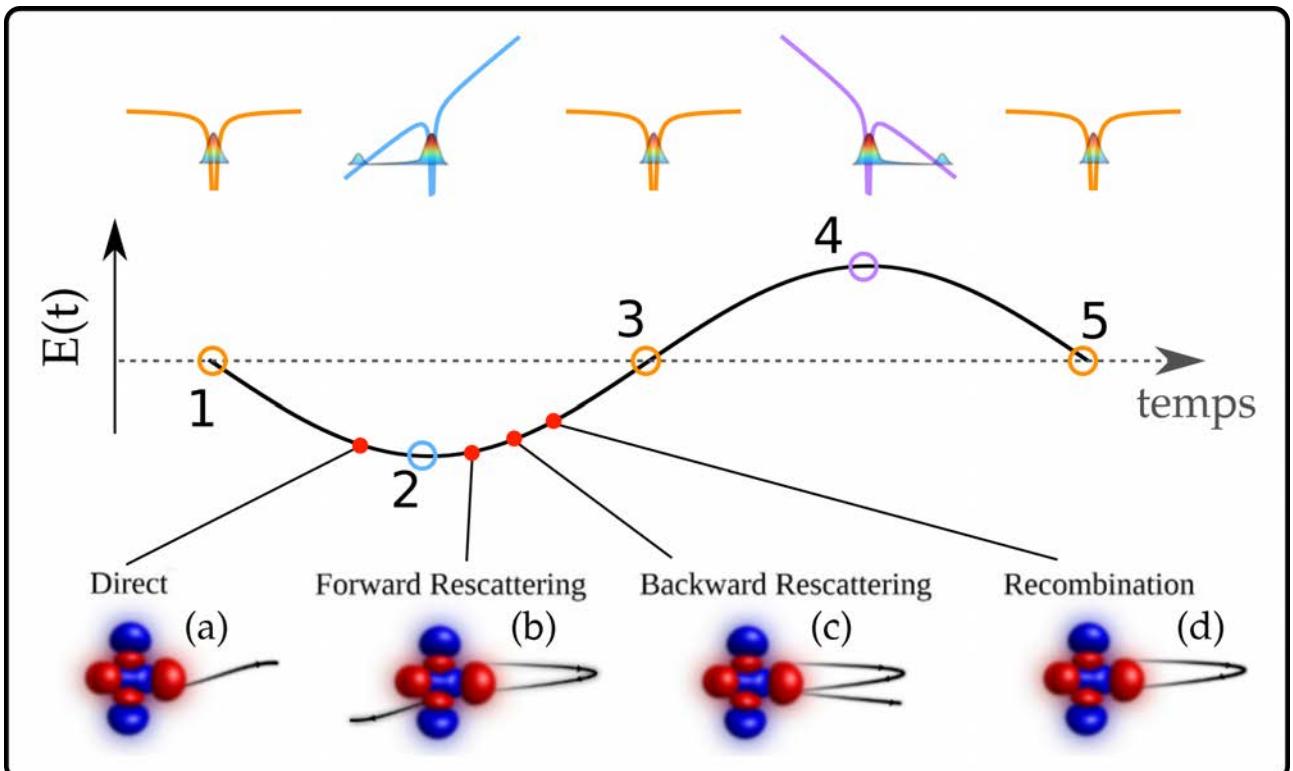


FIGURE 3.1 – Schéma 1D de l'évolution de la barrière de potentiel au cours du cycle optique. Les schémas en orange (1,3,5) représentent la barrière de potentiel quand le champ électrique est nul. Les instants 2 et 4 représentent l'abaissement de la barrière par le champ favorisant l'ionisation tunnel. Les points rouges indiquent différents types de trajectoire électronique en fonction de l'instant d'ionisation, avant ou après un extremum du champ. Ici les vocabulaires de *forward* et *backward scattering* ne sont pas liés à la chiralité du potentiel mais aux conditions de recollision de l'électron : en émission *forward*, l'électron ne change pas de direction lors de la recollision, traversant alors le cœur ionique. Ces électrons seront nommés par la suite "indirects" et n'acquierront une énergie cinétique que faiblement supérieure à $2U_p$. En émission *backward*, les électrons "rebondissent" sur le cœur ionique et seront nommés par la suite "rétroréfléchis" avec une énergie cinétique pouvant atteindre $10U_p$.

faibles intensités laser : le cas (a) est le seul qui puisse être entièrement décrit par cette tendance unique. Dans les cas (b-d) où l'intensité laser est plus forte, il existe une énergie de photoélectrons au delà de laquelle le profil du spectre de photoélectrons change drastiquement et diminue moins rapidement avec l'énergie (au delà de 20 eV pour le spectre (b) par exemple). Le spectre présente un plateau ou changement de pente et s'étend sur des énergies bien supérieures à $2U_p$. Cette nouvelle tendance est la signature directe d'un autre phénomène d'ionisation à prendre en compte pour décrire entièrement le spectre de photoélectrons en champ fort.

Pour comprendre l'origine de ces photoélectrons plus énergétiques, il faut considérer les électrons libérés après le maximum du champ (Figure 3.1 entre 2 et 3 et entre 4 et 5). Ces derniers rebroussent chemin lorsque le champ électrique change de signe, et sont ramenés vers le cœur ionique. Ils peuvent alors :

1. se recombiner avec l'ion parent en cédant de l'énergie sous forme de rayonnement (Figure 3.1(d)) - c'est ce processus qui est à l'origine de la génération d'harmoniques d'ordre élevé menant à la génération d'impulsions attosecondes (1 as = 10^{-18} s), et qui sera

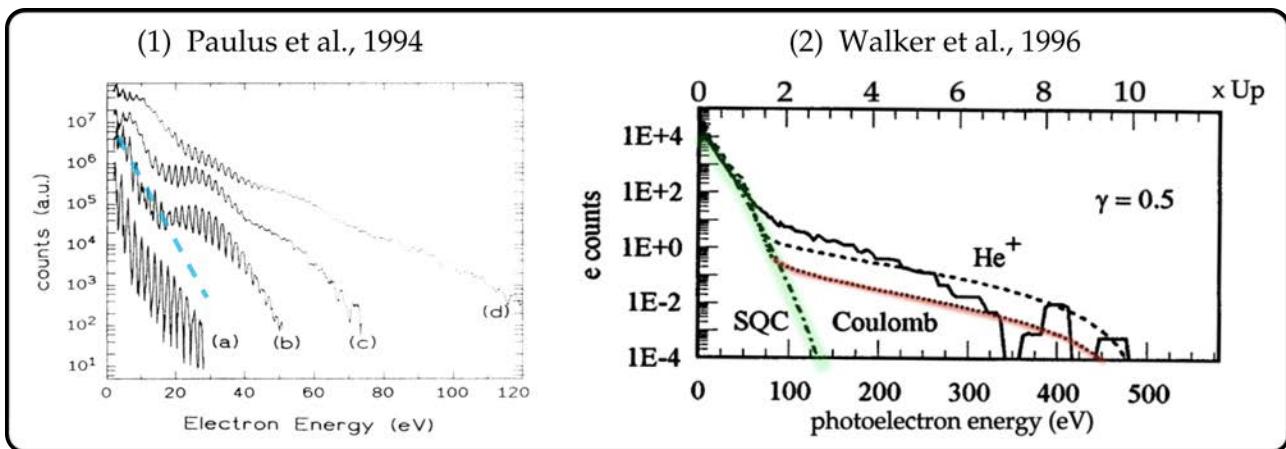


FIGURE 3.2 – Spectres de photoélectrons dans un régime de champ fort. 1. Spectres ATI dans l’argon pour différentes intensités I variant de $6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (a) à $4.4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ (d) obtenus à 630 nm. Plateau (ou changement de pente) apparaît et s’étend pour les plus fortes intensités. La pente bleue marque un spectre issu principalement d’une ionisation directe limité aux énergies cinétiques inférieures à $2U_p$. 2. Spectre expérimental de photoélectrons dans l’hélium à $8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 780 nm (courbe continue noire) et spectre théorique (tirets noirs). L’échelle des énergies en haut de la figure est représentée en multiples de U_p . La partie verte présente le spectre calculé dans le modèle semi-classique comprenant uniquement les électrons directs. Dans ce régime, aucun plateau n’est observé et l’énergie de photoélectrons met en évidence une coupure en énergie proche de $2 U_p$. La partie rouge inclue la rediffusion élastique des électrons et complète le spectre avec des photoélectrons qui acquièrent jusqu’à $10 U_p$. Tiré de [Walker et al., 1996].

décrit plus en détail au chapitre 5.

2. être accélérés et repasser, une ou plusieurs fois, au voisinage de leur ion parent avant d’être détectés. Certains électrons vont simplement voir leur mouvement légèrement altéré par le potentiel ionique avant d’être accélérés vers le détecteur. Ces électrons sont dits "indirects" (Figure 3.1(b)), et ont une énergie maximale pouvant légèrement excéder les $2U_p$ en raison de leur interaction avec le potentiel.
3. subir une collision élastique avec le cœur ionique, qui va inverser leur vecteur vitesse et leur permettre de gagner une grande quantité d’énergie cinétique dans le champ laser (Figure 3.1(c)). Ces électrons, qui rediffusent vers l’arrière (*backscattered* ou rétrodiffusés), peuvent être émis avec une énergie maximale de $E_{max}^{back} = 10U_p$. Ces électrons constituent alors la partie du spectre de photoélectrons à haute énergie. [Walker et al., 1996] ont ainsi montré qu’un accord quantitatif entre le spectre mesuré et le spectre théorique est atteint en prenant en compte les effets de diffusion des électrons par le potentiel coulombien : La Figure 3.2(2) montre un spectre expérimental (tracé continu noir) et le spectre théorique (tracé discontinu noir) obtenu par la superposition du modèle classique (contribution en vert), décrivant les électrons directs, et d’un modèle de recollision avec le cœur ionique décrivant les électrons rediffusés (contribution en rouge).

3.1.2 Le PECD en régime de champ fort

3.1.2.1 Nos attentes

Le PECD a été initialement prédit et mesuré en ionisation à un photon. Dans ce régime, le PECD est interprété comme provenant de la diffusion de l'électron dans le potentiel ionique chiral. Nous avons vu qu'en régime multiphotonique des résonances intermédiaires pouvaient jouer un rôle dans le processus, notamment en induisant une anisotropie d'excitation (chapitre 2). Cependant le mécanisme par lequel la signature chirale est imprimée sur les électrons reste le même. La volonté d'étudier le PECD en régime de champ fort pourrait donc paraître paradoxale. En effet dans ce régime d'ionisation tunnel, l'influence du potentiel moléculaire est très souvent négligée. Ainsi dans l'approximation du champ fort, on ne s'attend pas à observer de PECD puisqu'il n'y a pas d'influence de la chiralité sur la diffusion des électrons. Une étude théorique a d'ailleurs mis cela en évidence en 2014 [Dreissigacker and Lein, 2014]. Les éléments qui nous ont guidés dans notre démarche car induisant une sensibilité de l'ionisation en champ fort à la chiralité moléculaire, sont :

1. L'influence de la géométrie de la barrière que l'électron doit traverser dans l'effet tunnel.
2. L'influence faible mais significative de la partie à longue portée du potentiel chiral sur la dynamique des électrons accélérés dans le continuum.
3. L'influence du potentiel chiral lors du passage des électrons indirects au voisinage du cœur ionique.
4. L'influence du potentiel dans la collision élastique des électrons rétrodiffusés.

Au début de cette thèse, seul la longue portée du potentiel chiral était considérée. La combinaison de différentes techniques expérimentales et une interaction importante avec les théoriciens du CELIA nous ont permis de mettre en évidence l'influence des trois autres phénomènes dans l'émergence d'un PECD en régime de champ fort.

3.1.2.2 Caractérisation du régime de champ fort : le paramètre de Keldysh

Le passage du régime multiphotonique au régime de champ fort est décrit par le paramètre de Keldysh γ . Ce paramètre d'adiabaticité évalue le rapport entre le temps que mettrait un électron classique pour passer sous la barrière de potentiel et la période du champ électrique T_0 : $\gamma \sim t_{\text{tunnel}}/T_0$. Il est donné par la formule suivante : $\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}}$ avec I_p le potentiel d'ionisation et U_p l'énergie pondéromotrice du champ. Sachant que $U_p = E^2/4\omega_0^2$, la valeur du paramètre de Keldysh va dépendre de l'intensité du champ laser et de sa pulsation ω_0 . Quand U_p est faible (fréquence élevée ou intensité faible), $\gamma \gg 1$. Dans cette limite, le champ n'abaisse pas suffisamment la barrière de potentiel au cours du cycle optique pour permettre à l'électron d'être émis par passage tunnel. Ces valeurs élevées de γ correspondent donc au régime multiphotonique étudié dans le chapitre précédent. Dans le cas contraire, quand $\gamma \ll 1$, U_p est grand devant I_p :

la barrière de potentiel est significativement abaissée pour que l’ionisation tunnel soit favorisée (forte intensité du champ) et la barrière n’évolue pas à l’échelle du passage tunnel (faible fréquence $t_{tunnel} \ll T_0$). On se trouve donc dans le régime d’ionisation tunnel adiabatique.

Ces deux régimes ne sont pas séparés par une transition abrupte. En effet quand $\gamma \sim 1$, les deux processus d’ionisation coexistent dans ce régime intermédiaire qualifié de régime tunnel non-adiabatique.

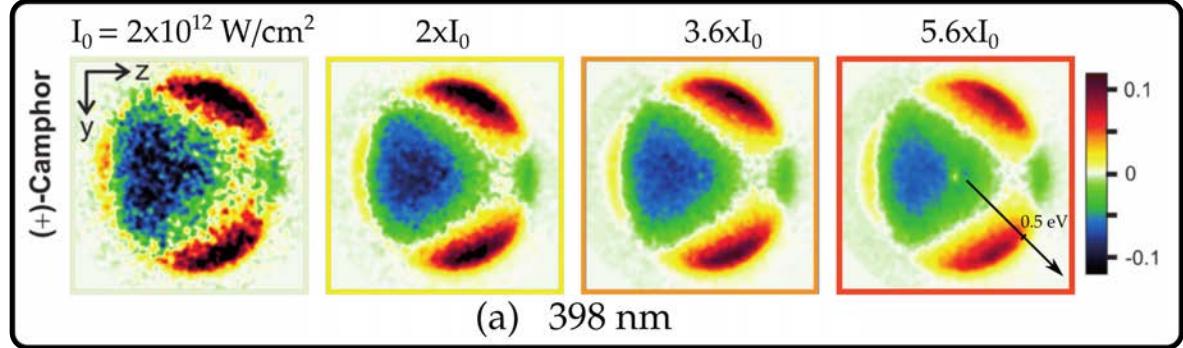
3.1.2.3 Premières mesures de PECD en champ fort

On peut intuiter que l’amplitude du PECD va avoir tendance à diminuer quand on augmente l’intensité du laser ionisant. C’est ce que montrent entre autres deux études expérimentales présentées en Figure 3.3.

Figure 3.3(a) présente le PECD mesuré par l’équipe de Kassel en ionisant le camphre par absorption de trois photons à 398 nm en régime 2+1 REMPI, à différentes intensités laser [Lux et al., 2014]. L’axe de propagation de la lumière est horizontal (z). On remarque que le signal n’est pas purement antisymétrique le long de z . Ceci est dû à des artefacts expérimentaux, probablement lié une imperfection de l’état de polarisation du rayonnement ionisant. En général on s’affranchit de ces artefacts en antisymétrisant les images. Ces mesures montrent que lorsque l’intensité du laser augmente, la structure angulaire du PECD reste très similaire, mais l’amplitude de l’asymétrie diminue de près de la moitié. Toutes ces mesures sont effectuées en régime multiphotonique, avec une intensité variée entre $I_0 = 2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ et $1.12 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, soit des paramètres de Keldysh γ allant de 12.0 à 5.1, bien supérieurs à 1.

Des mesures à plus haute intensité ont été réalisées dans la fenchone à Bordeaux à 402 nm, et sont présentées en Figure 3.3(b), [Beaulieu et al., 2016a]. Dans un premier temps, le PECD est observé à $I = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 7.6$) dans des conditions similaires à la Figure 3.3(a). Le signal est ici antisymétrisé le long de l’axe de propagation du laser. De plus, la gamme d’énergie détectée est plus importante : les électrons mesurés à Kassel appartenaient tous au premier pic de photoélectrons (autour de $\approx 0.5 \text{ eV}$), tandis que les mesures de Bordeaux résolvent plusieurs pics d’ATI jusqu’à 7 eV d’énergie cinétique. Le PECD est bien plus important pour le premier pic d’ATI, et diminue avec l’énergie cinétique des électrons. En effet, pour des électrons directs émis en régime d’ionisation multiphotonique, plus leur énergie cinétique est grande, plus ils deviennent insensibles au potentiel moléculaire. Lorsque l’intensité augmente à $I = 4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, le PECD a globalement diminué sur toute la gamme d’énergie. À cette intensité, $\gamma = 2.7$. On ne se trouve pas tout à fait dans le régime d’ionisation tunnel ($\gamma < 1$).

Augmenter encore l’intensité du laser peut être problématique, puisque cela conduit rapidement à la saturation de l’ionisation des molécules. L’intensité de saturation, à laquelle la molécule est complètement ionisée par l’impulsion laser, peut être approximativement estimée en calculant l’intensité à laquelle la barrière de potentiel est supprimée (*Barrier Suppression Ionization, BSI*) : $I_{BSI}[\text{W/cm}^2] = 4 \times 10^9 \times (I_p[\text{eV}])^4$. En réalité, la saturation est atteinte avant que la bar-



Beaulieu et al., 2016

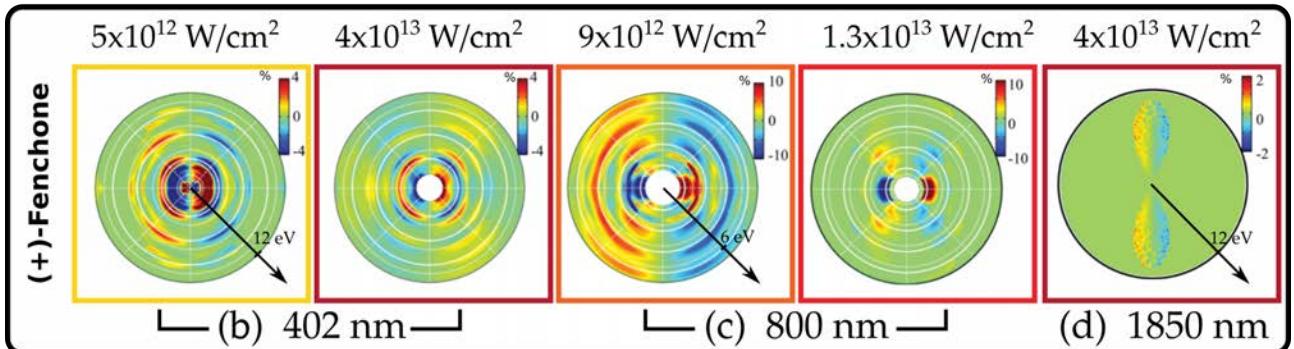


FIGURE 3.3 – Mesures expérimentales montrant la diminution du PECD avec l’augmentation de l’intensité laser à l’interface du régime multiphotonique ($\gamma > 1$) et du régime tunnel ($\gamma < 1$). Le direction de propagation du laser est suivant z. La couleur du cadre indique qualitativement l’intensité de chaque mesure allant de blanc/jaune à rouge foncé pour une intensité qui augmente. (a) PECD expérimental tiré de [Lux et al., 2014] en REMPI 2+1 dans le camphre à 398 nm pour une intensité variant de $I_0 = 2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ à $5.6 \times I_0 = 1.12 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 12.0$ à 5.1). (b-d) PECD tirés de [Beaulieu et al., 2016a] dans la fenchone montrant principalement les pics ATI. (b) PECD obtenu à 402 nm pour deux intensités distinctes $I = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ et $I = 4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 7.6$ et 2.7). (c) PECD obtenu à 800 nm pour deux intensités distinctes $I = 9 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ et $I = 1.3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 2.8$ et 2.4). (d) PECD mesuré dans la fenchone à 1850 nm pour $I = 4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma \approx 0.6$). Plus l’intensité augmente, plus le PECD diminue quelque soit les longueurs d’onde considérées.

rière ne soit supprimée, puisque l’ionisation s’accumule cycle à cycle le long de l’impulsion laser, et l’ionisation dépend de la géométrie de la molécule. Cependant cette description est suffisante pour déterminer un ordre de grandeur de l’intensité maximale de photoionisation à laquelle on peut soumettre une molécule. Le potentiel d’ionisation des espèces chirales considérées est de l’ordre de 8.7 eV, ce qui conduit à une intensité de saturation $I_{BSI} \approx 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

La solution pour atteindre le régime tunnel est donc d’utiliser la dépendance du paramètre de Keldysh en fonction de la longueur d’onde du laser : $\gamma \propto (\lambda \sqrt{I})^{-1}$. La Figure 3.3(c) montre ainsi les données expérimentales tirées de [Beaulieu et al., 2016a] obtenues à 800 nm. Ici, la diminution de l’amplitude du PECD des pics ATI est flagrante. Le PECD passe d’environ 4% pour $I = 9 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 2.8$) à un 1% pour $I = 1.3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 2.4$). En augmentant encore la longueur d’onde du laser pour atteindre l’infrarouge moyen (1850 nm), on atteint un paramètre de Keldysh $\gamma \approx 0.6$ à une intensité de $4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (Figure 3.3(d)). La distribution angulaire des électrons est très piquée et confiné autour de l’axe vertical ici. Ceci est une caractéristique du régime d’ionisation tunnel. Un PECD, faible mais significatif, de

l'ordre de 1%, est observé uniformément sur une large gamme d'énergie cinétique, jusqu'à environ 10 eV. Cette observation a prouvé que le PECD peut exister en régime d'ionisation tunnel.

L'un des attraits importants de l'ionisation en régime de champ fort est la possibilité de mesurer et manipuler le processus d'ionisation en combinant plusieurs impulsions laser. L'observation du PECD en régime tunnel a donc ouvert la voie à de nouveaux types d'expériences. Beaulieu *et al.* ont ainsi pu effectuer une expérience d'interférométrie de photoélectrons pour mesurer un délai de quelques attosecondes entre les électrons éjectés dans l'hémisphère avant par rapport à ceux émis dans l'hémisphère arrière dans l'ionisation de molécules chirales, ou encore pour observer l'asymétrie du profil temporel d'un paquet d'ondes électroniques autoionisant dans l'ionisation résonnante [Beaulieu et al., 2017]. La combinaison de champs lasers offre de nombreuses possibilités de contrôle de l'interaction. Par exemple, la figure 3.4 montre le signal chiral obtenu en ionisant la fenchone par un champ à deux couleurs dont les deux composantes sont polarisées linéairement et orthogonalement entre elles [Rozen et al., 2019]. Ce type de signal chiral est au cœur du chapitre suivant 4 et y sera donc plus explicité.

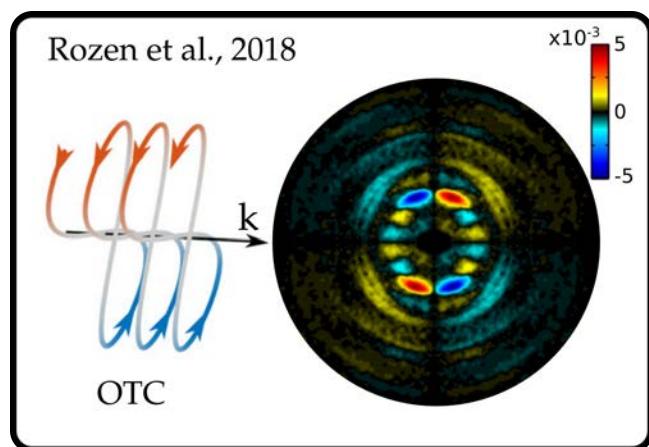


FIGURE 3.4 – Exemple de signaux dichroïques électroniques mesurés dans un régime d'ionisation en champ fort. Signal dichroïque obtenu dans la (+)-fenchone par une polarisation à deux couleurs orthogonales (OTC=orthogonal two color) à un intensité $I=2\times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (voir Chapitre 4) [Rozen et al., 2019]. La direction de propagation du champ électrique est la flèche noire (\mathbf{k}).

3.1.3 Les électrons rétrodiffusés, quel intérêt pour le PECD ?

Les expériences mentionnées dans la section précédente implique des U_p entre 30 meV et 600 meV (sauf les expériences à 1850 nm), soit principalement des électrons de relativement faible énergie, dans la gamme inférieure à $2U_p$ avec très peu d'électrons rétrodiffusés produits. Dans ce chapitre, nous nous intéressons particulièrement à ces derniers. En effet, nous pensons que le fait qu'ils subissent une interaction intense et répétée avec le potentiel ionique chiral leur donnera probablement une signature chirale importante, peut être plus importante que les électrons directs ne revisitant pas le potentiel chiral. À notre connaissance, aucune mesure de signal chiral provenant purement d'électrons rétrodiffusés n'a été reportée à ce jour. Cela peut s'expliquer pour plusieurs raisons :

-
- Le PECD en champ fort (régime tunnel $\gamma < 1$) reste peu étudié expérimentalement, probablement en raison de l'impact psychologique de l'approximation du champ fort négligeant les effets du potentiel moléculaire.
 - Les électrons rétrodiffusés ne représentent qu'une faible part des électrons ionisés en champ fort, leur proportion étant plusieurs ordres de grandeur plus faible que les électrons directs et indirects. Le spectre ATI en linéaire (Figure 3.5) montre en effet que le plateau à 20-35 eV d'électrons rétrodiffusés ne représente que quelques pourcents par rapport à la quantité d'électrons directs détectés entre 0-10 eV (respectivement 3×10^1 dans le plateau vs 10^3 de directs). Quant aux électrons rétrodiffusés les plus énergétiques, vers 60-70 eV, ils sont 10^4 fois moins produits que les électrons directs. Ils sont donc bien plus difficiles à détecter et beaucoup moins nombreux, nécessitant une excellente statistique d'acquisition.
 - Le troisième obstacle est qu'il n'y a pas de rétrodiffusion en polarisation circulaire comme on peut également le voir en Figure 3.5 où le spectre de photoélectrons mesuré dans ce cas présente un caractère typique des électrons directs uniquement : spectre de photoélectrons peu énergétiques (coupure à 25 eV au lieu de 70 eV) et pas de plateau ou de changement de pente caractéristique des électrons rétrodiffusés. La rétrodiffusion des électrons est un processus qui est maximal en polarisation linéaire grâce aux va-et-vient répétitifs du champ électrique ramenant les électrons à proximité du cœur ionique à chaque demi-cycle (Figure 3.5-2.(a)). En augmentant l'ellipticité (b), le champ électrique acquiert une composante latérale suivant \mathbf{x} qui va décaler l'électron au cours de sa trajectoire. L'électron s'éloigne donc du cœur ionique centré en x_0 jusqu'à le rater complètement. En polarisation circulaire (c), les électrons ionisés sont éloignés latéralement du cœur ionique par le champ sans retour possible dans le voisinage de l'ion parent [Corkum, 1993] rendant impossible le processus de rétrodiffusion.

La probabilité de rétrodiffusion des électrons décroît avec l'ellipticité du laser, mais reste tout de même significative à des ellipticités faibles. Or, nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il était possible de mesurer des signaux de dichroïsme même à de faibles ellipticités, notamment en utilisant une modulation continue et périodique de l'ellipticité du laser. Nous étendons donc ici les études de PEELD du régime multiphotonique au régime tunnel.

3.2 Détails expérimentaux et analyse : Le retour du PEELD

3.2.1 Contrôle des polarisations

Comme présenté dans le chapitre précédent, nous utilisons la méthode d'acquisition PEELD qui consiste à faire varier l'ellipticité du laser en continu et à enregistrer les projections 2D de photoélectrons détectés par un VMI. L'expérience est réalisée à $\lambda = 1030$ nm, en utilisant donc le système laser Tangerine SP délivrant des impulsions de 130 fs. Ici le taux de répétition de

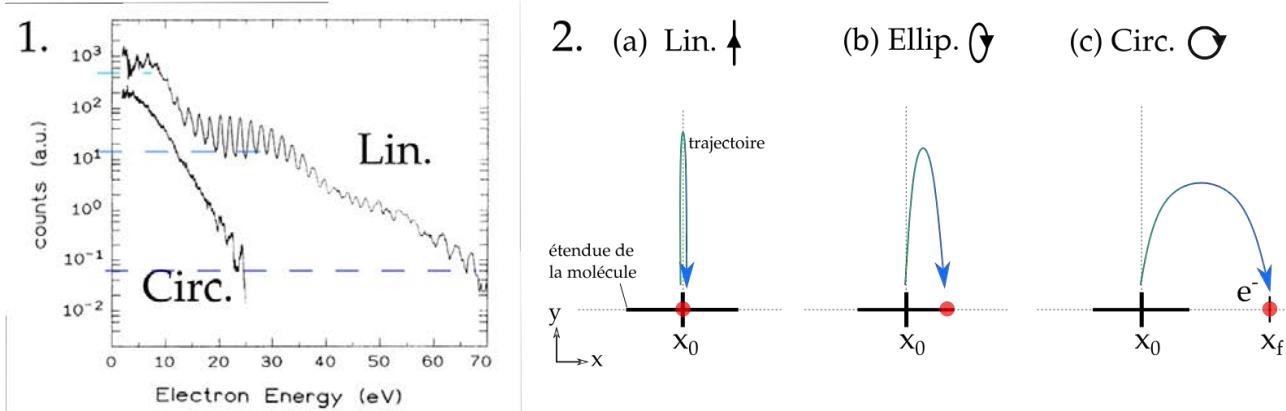


FIGURE 3.5 – Comportement des photoélectrons ionisés par un champ fort en fonction de l'ellipticité de ce champ.

1. Spectres ATI obtenus dans l'argon à $I \sim 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ en polarisations circulaire et linéaire. Pas de plateau ou changement de pente correspondant à des photoélectrons rétrodiffusés en polarisation circulaire. Tiré de [Paulus et al., 1994].

2. Illustration du déplacement latéral des électrons sous l'effet d'un champ fort elliptique. La taille de la molécule est représentée par le trait horizontal noir centré en x_0 , la position de l'électron x_f à la demi-période après l'ionisation par le point rouge et la flèche courbe représente la trajectoire 2D de l'électron au cours de cette demi-période optique. (a) En polarisation linéaire le champ ramène l'électron sur la molécule en x_0 . Pas de composante du champ sur \mathbf{x} donc pas de décalage latéral. (b) En polarisation elliptique, la composante du champ sur \mathbf{x} décale la trajectoire de l'électron qui s'éloigne de l'ion parent. La probabilité de rétrodiffusion diminue. (c) En polarisation circulaire l'électron est trop décalé latéralement et rate le coeur ionique quelque soient les instants dans la période optique. La rétrodiffusion ne peut avoir lieu.

quelques centaines de kHz est varié pour contrôler l'intensité du champ électrique. L'intensité des impulsions lasers est typiquement de quelques 10^{13} W/cm^2 . L'expérience est réalisée avec des molécules de fenchone qui présentent une réponse chirale forte dans tous les régimes d'ionisation étudiés jusqu'alors. Par la suite on étendra cette étude des électrons rétrodiffusés à d'autres molécules chirales afin d'étudier l'universalité et la sensibilité de la réponse observée. Par rapport à l'acquisition du PEELD présenté dans le chapitre précédent, quelques changements sont nécessaires. En premier lieu, le balayage des polarisations ne se fait plus par une simple lame quart d'onde ($\lambda/4$) en rotation continue comme dans le chapitre précédent. En effet, cette dernière est remplacée par une combinaison de lame demi-onde / lame quart d'onde comme présenté en Figure 3.6.

La **lame demi-onde** est placée sur une rotation motorisée et va donc continuellement faire tourner la polarisation dans le plan de polarisation (\mathbf{x}, \mathbf{y}). Dans notre cas, une polarisation linéaire verticale (dite s) est envoyée sur la lame demi-onde dont l'un des axes neutres est à un angle variable α_2 de la verticale. Après passage par la lame demi-onde, la polarisation est toujours linéaire mais a tourné d'un angle $2\alpha_2$ et est maintenant envoyée dans une **lame quart d'onde** dont les axes sont fixes et orientés suivant \mathbf{x} et \mathbf{y} . La Figure 3.7 illustre quatre cas de polarisation incidente à la lame quart d'onde :

- (a) la lame demi-onde (non représentée ici) laisse une polarisation inchangée par passage par un axe neutre, soit une polarisation linéaire verticale s (suivant \mathbf{y}). Cette direction de polarisation correspond également à un axe neutre de la lame quart d'onde laissant un

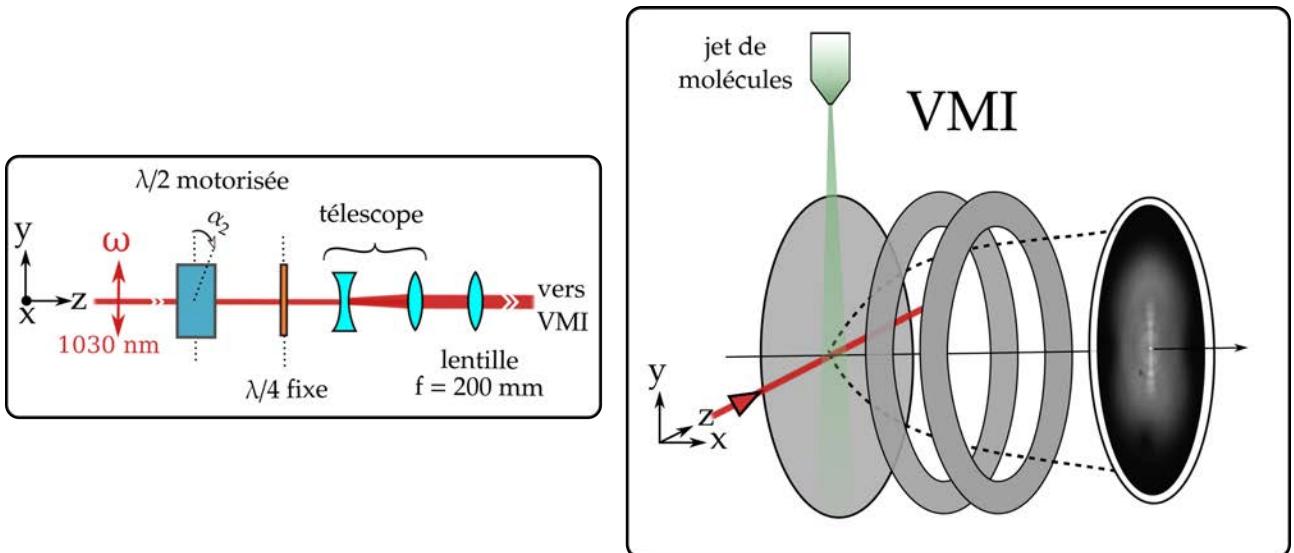


FIGURE 3.6 – Montage expérimental pour l’expérience de PEELD en champ fort dans les molécules chirales. Le champ laser à 1030 nm se propage suivant **z** et est initialement linéairement polarisé suivant **y**. L’état de polarisation est ensuite modifié au passage d’une lame demi-onde $\lambda/2$ en rotation puis d’un lame quart d’onde fixe. α_2 décrit l’angle entre les axes de la $\lambda/2$ et l’axe de la polarisation initiale **y**. Le faisceau est focalisé dans le VMI par une lentille convergente de focale $f = 300$ mm dans un premier temps puis $f = 200$ mm pour la deuxième campagne d’acquisition. Le faisceau initial de 2.7 mm de diamètre (I_{max}/e^2) est agrandi avant focalisation par un télescope -75/300 mm juste avant la focalisation. Le faisceau est focalisé au centre du spectromètre du VMI, à l’intersection avec le jet de molécules chirales. Les longueurs de Rayleigh et taille de foyer sont typiquement de $200\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$ respectivement. Le VMI est ici représenté par les 3 électrodes formant le spectromètre et l’écran montrant une projection 2D (**y,z**) de la distribution angulaire 3D de photoélectrons.

champ en polarisation linéaire (**s**) parallèle au plan du détecteur (**y,z**).

- (b) dans ce deuxième cas, la polarisation incidente sur la lame demi-onde est toujours linéaire verticale (**s**). La lame demi-onde a tourné d’un angle $\alpha_2 < 22.5^\circ$ par rapport à la verticale résultant en une polarisation après lame demi-onde linéaire mais orientée entre 0° et 45° . Après passage par la lame quart d’onde fixe, la polarisation est elliptique avec son grand axe suivant **y** (axe de la polarisation initiale).
- (c) lorsque $\alpha_2 = 22.5^\circ$, la polarisation après la lame demi-onde est linéaire et orientée à 45° . Les axes neutres de la lame quart d’onde étant fixes, l’angle entre la polarisation et l’axe neutre (vertical) de la lame quart d’onde vaut également 45° résultant cette fois en une polarisation circulaire.
- (d) dans ce dernier cas, les axes de la lame demi-onde sont à $\alpha_2 = 45^\circ$ donnant une polarisation incidente à la lame quart d’onde linéaire horizontale dite (**p**). Les axes neutres de la lame quart d’onde sont fixes, un à la verticale **y** et l’autre à l’horizontale **x**. Cette polarisation **p** est alignée avec un des axes neutres donc la lame quart d’onde ne change pas l’état de polarisation qui reste linéaire (**p**).

L’illustration de ces quatre cas permet de comprendre que la rotation de la lame demi-onde permet de balayer l’ellipticité du champ. De plus, en fixant les axes de la lame quart d’onde, on fixe les axes de l’ellipse le long de **x** ou de **y** ce qui n’est pas le cas quand le balayage d’ellipticité

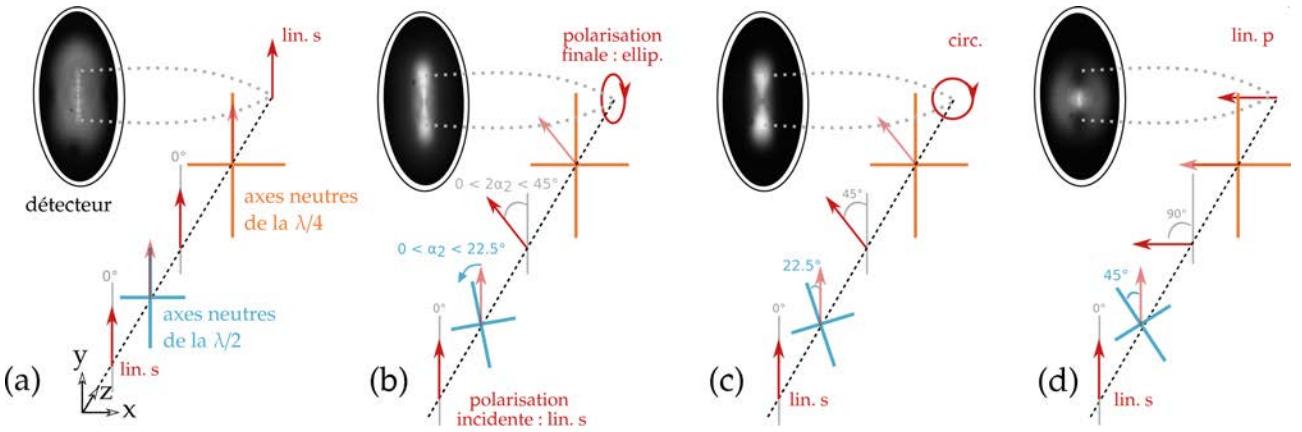


FIGURE 3.7 – Illustration du contrôle de l'état de polarisation du champ électrique par un ensemble lame demi-onde $\lambda/2$ en rotation (bleu) et lame quart d'onde $\lambda/4$ (orange) fixe. Les impulsions laser se propagent suivant \mathbf{z} et la polarisation est contenue dans le plan (y, x). L'état de polarisation initial est linéaire s (polarisation orthogonale au plan d'incidence des lames d'onde) suivant y et les axes de la lame $\lambda/4$ sont fixés et alignés avec l'axe de la polarisation initial y . Les images 2D de la distribution de photoélectrons sont montrées sur le détecteur pour les quatre cas suivants : (a) $\alpha_2 = 0^\circ$: polarisation finale linéaire s . (b) $0^\circ < \alpha_2 < 22.5^\circ$: polarisation finale elliptique (grand axe suivant y). (c) $\alpha_2 = 22.5^\circ$: polarisation finale circulaire. (d) $\alpha_2 = 45^\circ$: polarisation finale linéaire p . Entre 22.5° et 45° , les polarisations elliptiques ont un grand axe suivant x : on obtient les mêmes distributions 3D de photoélectrons qu'entre 0° et 22.5° mais le VMI de par sa symétrie donnera des projections 2D différentes car la distribution est tournée de 90° . Notons ici qu'avec une rotation de 90° de la lame demi-onde, toutes les ellipticités du champ peuvent être obtenues.

est réalisé par la lame quart d'onde seule (voir Chap.2 Figure 2.7). On remarque que l'on obtient deux projections du champ électrique au cours de la rotation de la lame demi-onde (par exemple les projections s et p de la polarisation linéaire). L'intérêt principal de ce dispositif est de permettre un contrôle de l'orientation de l'ellipse du champ électrique, via une rotation de l'axe de la lame quart d'onde. Ainsi, il est possible d'enregistrer une série de projections de la distribution 3D de photoélectrons, et de la reconstruire par procédure tomographique comme décrit au chapitre 1. Nous nous concentrerons tout d'abord sur le cas où la lame quart d'onde est fixe, et où l'on peut donc accéder à deux projections 2D du signal chiral.

3.2.2 Type de signal et analyse

La Figure 3.8(a) présente les projections 2D du spectromètre VMI enregistrées sur une période complète d'ellipticité, soit une rotation de 90° de la lame demi-onde. En polarisation linéaire s , l'axe de polarisation est dans le plan du détecteur et la distribution angulaire est piquée suivant cet axe, comme attendu en champ fort. On observe également un motif structuré typique de l'ionisation en champ fort que l'on décrira plus tard. Plus l'ellipticité augmente, plus cette structure interne s'estompe et l'étendue en énergie de la PAD est réduite : on ne détecte plus de photoélectrons aussi énergétiques en polarisation circulaire donc le rayon maximal de la distribution diminue. Cette observation est compatible avec la suppression de la rétrodiffusion des photoélectrons en polarisation circulaire.

Les deux premiers cas elliptiques ($0 < |S_3| < 1$) présentés en Figure 3.8(a)2. et 4. montrent des

profils de champ de même ellipticité et de même hélicité, mais d'orientation différentes : l'une a son grand axe vertical suivant **y** et l'autre horizontal suivant **x**. Ces deux cas donnent donc deux projections différentes de la même distribution angulaire de photoélectrons par rotation autour de l'axe **z**, exactement comme dans le cas des deux projections linéaires *s* et *p*. De manière plus imagée, c'est comme si on regardait la distribution de face en (a)1-2 alors qu'on la regarde d'en haut en (a)4-5. Ainsi, dans une oscillation complète du signal, la moitié de la période correspond à la projection de la PAD suivant l'axe **y** et l'autre moitié correspond aux projections de cette même distribution tournée de 90°, soit piquée suivant **x**.

La Figure 3.8(b) montre l'évolution du signal de photoélectrons sommé sur l'ensemble du détecteur en fonction de la rotation de la lame demi-onde (α_2). Dans ces acquisitions, la lame demi-onde tourne à 22.5°/s et on enregistre 20 images par seconde. Le signal intégré oscillant avec α_2 est minimal en polarisation circulaire et maximal en polarisation linéaire. On observe cependant un signal intégré plus fort en polarisation *s* qu'en *p* alors qu'il s'agit de deux projections d'une même distribution. Cette différence pourrait provenir d'un effet de saturation du centre du détecteur (ensemble galettes à microcanaux + écran de phosphore) en polarisation *p*, soit quand la majorité du signal de photoélectrons est concentrée sur une petite région au centre, comme le montre la sous-figure 3.8(a)-5 en comparant avec 3.8(a)-1. Des imperfections dans l'imagerie électrostatique du VMI pourraient aussi jouer un rôle.

On définit la période *T* correspondant à une rotation de la lame demi-onde de 90° entre deux polarisation linéaires *p* comme indiqué par les lignes discontinues grises dans la Figure 3.8(b). L'acquisition fournit un film de 6000 images, qui est découpé en 75 périodes P_i , composées de 80 images représentées en Figure 3.8(c), que l'on moyenne par la suite. Les 40 premières images entre $t=0$ et $T/2$ balayent l'ellipticité entre une polarisation linéaire *p* et une polarisation linéaire *s* passant donc par une polarisation circulaire **gauche** à $T/4$. De $T/2$ à T , on balaye l'ellipticité entre une polarisation *s* et un polarisation *p* en passant cette fois par la polarisation circulaire **droite**. Ainsi de $T/2$ à T , on balaye l'hélicité opposée à la première demi-période et ce pour chaque ellipticité.

Afin de détecter un signal chiral, il nous faut évaluer la partie asymétrique du signal. Dans un premier temps on antisymétrise chaque image suivant l'axe de propagation du laser **z** pour obtenir l'asymétrie propre à chaque hélicité et ellipticité du champ. Ensuite pour chaque ellipticité, on soustrait l'asymétrie obtenue pour les deux hélicités opposées. Comme vu précédemment, la période moyenne du signal est organisée comme suit : *p* - LCP - *s* - RCP *p*. En renversant temporellement cette période, on obtient : *p* - RCP - *s* - LCP - *p*. On peut donc facilement obtenir la différence des hélicités opposées en soustrayant la période moyenne à la période renversée temporellement. Cette méthode est illustrée en Figure 3.9(a) où la période moyenne P_{moy} est représentée en bleu et la période moyenne renversée temporellement $\text{flip}(P_{moy})$ en orange. Sont également représentées en Figure 3.9(b)-1. et 3., les asymétries mesurées respectivement en polarisation elliptique proche d'une polarisation *p* et proche de *s*. Pour chaque cas, les deux hélicités sont représentées dans le plan de polarisation ainsi que l'asymétrie correspondante dans le plan de détection. Les asymétries que l'on traitera dans la suite de ce chapitre proviennent

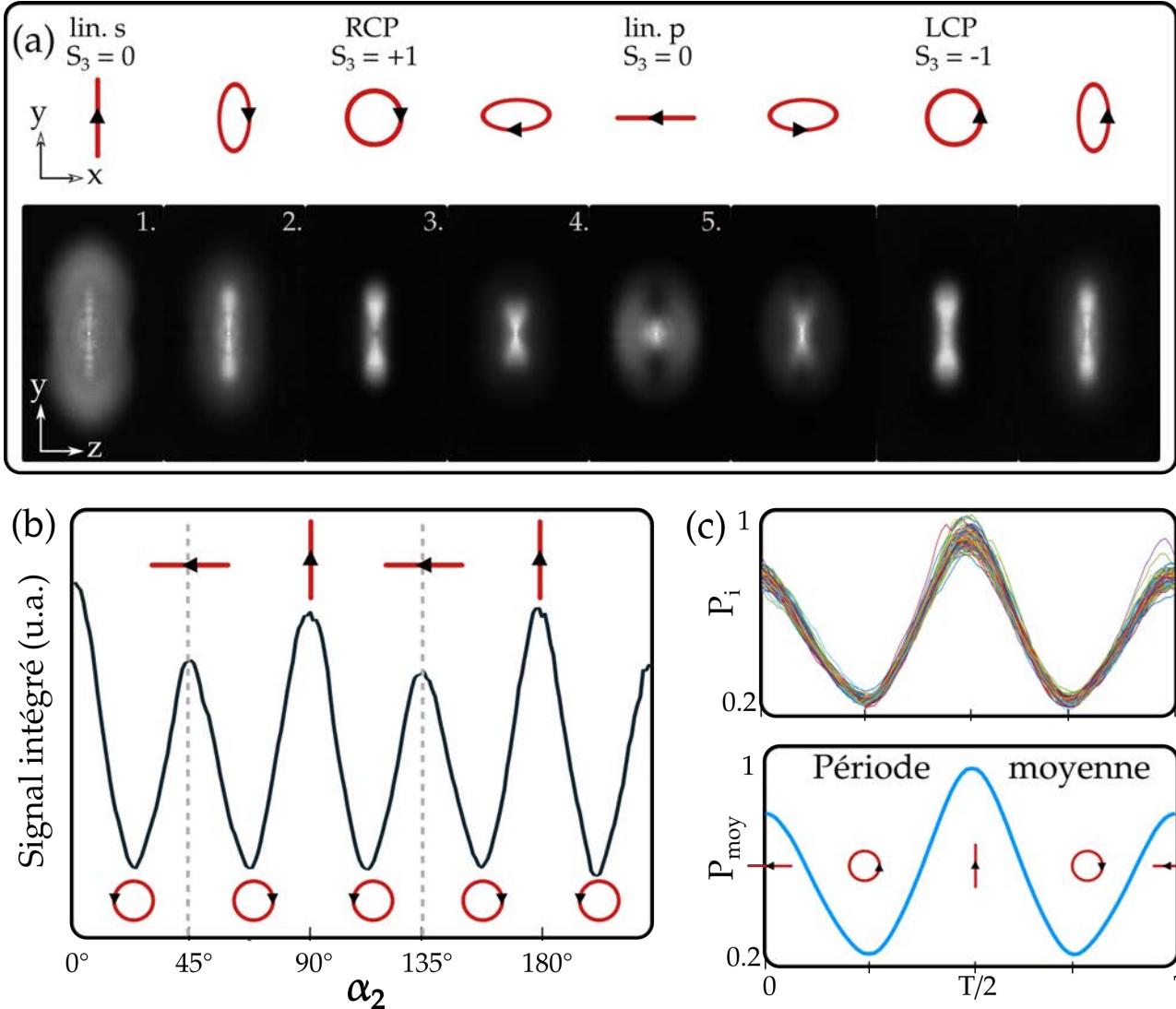


FIGURE 3.8 – Explication du type de signal et des étapes d’analyse du PEELD en champ fort. (a) États de polarisation et images 2D de la distribution angulaire de photoélectrons associées. L’ellipticité est scannée par la rotation de la $\lambda/2$ sur 90° . Les PAD sont obtenues dans la (+)-fenchone à $I=3.6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 1.09$ et $U_p = 3.57 \text{ eV}$). Notons en image 4 que l’image est attendue être de symétrie cylindrique et que le déficit d’impacts le long de l’axe y résulte d’un déficit de gain des MCP le long de cet axe fortement sollicité dans l’acquisition d’image en polarisation s . (b) Évolution du signal sommé sur l’ensemble de détecteur en fonction de l’angle α_2 de la lame $\lambda/2$. Les minima de signal correspondent à l’ionisation par une polarisation circulaire ($|S_3|=1$). Deux minima successifs correspondent à des hélicités opposées ($S_3=\pm 1$). Les maxima globaux correspondent à une polarisation linéaire s et les maxima locaux correspondent à une polarisation p tous deux représentés par $S_3=0$. Une oscillation complète du signal intégré correspond à une rotation de 90° et est définie entre deux polarisations p repérées par les lignes verticales discontinues grises. (c) Tronquage du signal en 135 périodes P_i que l’on moyenne (bleu). La période moyenne P_{moy} scanne la polarisation dans cet ordre respectif : p -LCP- s -RCP- p . Ainsi, chaque demi période scanne des états de polarisation d’hélicité opposée. Les polarisations circulaires droite (RCP) et gauche (LCP) sont ici définies arbitrairement n’ayant pas déterminé les axes rapides et lents de la $\lambda/4$ et n’ayant pas d’asymétrie de référence dans ce régime d’ionisation.

systématiquement de la différence des deux hélicités. Les cas 2. et 5. montrent les asymétries dans les cas circulaires. Il est important de noter que par construction de notre signal différentiel P_{moy} -flip(P_{moy}) (bleu - orange), le cas linéaire s est strictement nul puisqu’on lui soustrait sa propre image. On rappelle qu’aucun signal chiral ne devrait apparaître en polarisation linéaire

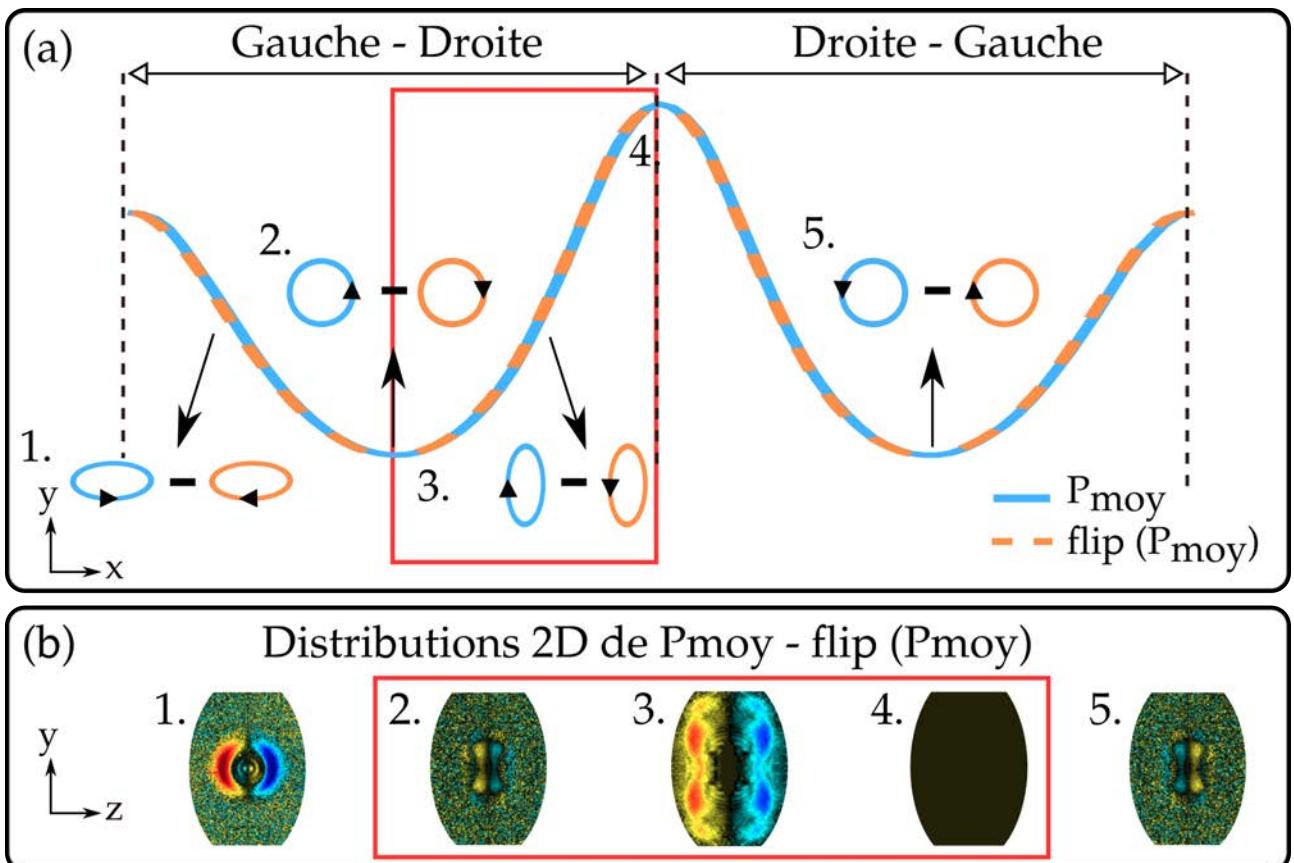


FIGURE 3.9 – Construction du signal asymétrique résultant de la différence des images de distribution de photoélectrons pour des polarisations de même ellipticité mais d'hélicité opposée. (a) La période bleue P_{moy} scanne l'ellipticité suivant p -LCP- s -RCP- p . En renversant cette période $\text{flip}(P_{moy})$, on scanne l'ellipticité dans l'ordre inverse p -RCP- s -LCP- p . (b) La différence $P_{moy} - \text{flip}(P_{moy})$ donne le signal asymétrique résultant de la différence de polarisations d'hélicité opposée. Les cas 1. et 3. montrent cette différence en polarisation elliptique dans les projections respectivement p et s . Les cas 2. et 5. montrent cette différence en polarisation circulaire respectivement LCP-RCP et RCP-LCP. La cas linéaire (4.) résulte de la soustraction de la distribution en polarisation linéaire avec cette même distribution. Il est donc strictement nul par construction. On restreint l'étude au quart de période encadré en rouge.

donc ceci ne perturbera pas l'analyse. On ne le montrera donc pas dans les résultats. De plus, on peut restreindre notre analyse à une demi période, l'autre moitié montrant l'exact opposé. On ne s'intéressera qu'aux projections de type s , les projections de type p ne serviront que pour la reconstruction tomographique 3D. L'étude est donc encore restreinte au quart de période encadré en rouge dans la Figure 3.9. On appellera la méthode de traitement des données présentée ici l'analyse par "folding" ou repliement que j'ai pu développer et utiliser dans ce chapitre.

On pourrait ici se demander pourquoi on n'a pas procédé à l'analyse par transformée de Fourier comme dans le chapitre 2 alors que la méthode d'acquisition est similaire (balayage continu de l'ellipticité). Cette approche est possible et présente l'avantage d'augmenter le rapport signal sur bruit. En revanche, elle nécessite de nombreuses précautions dans l'analyse des différents termes de la série de Fourier. En effet, contrairement à l'expérience de REMPI-PEELD, la polarisation n'est pas contrôlée par une unique lame quart d'onde en rotation mais par l'ensemble lame demi-onde en rotation + lame quart d'onde fixe. Nous avons vu que cette modification permet

non seulement de fixer le grand axe de l'ellipse mais apporte aussi les projections complémentaires du signal. Dans le chapitre précédent, la fréquence d'oscillation du signal intégré était différente de celle du signal asymétrique (d'un facteur 2) alors qu'ici les signaux symétriques et asymétriques oscillent à la même fréquence. Dans un premier temps, on peut symétriser et antisymétriser les images pour distinguer ces deux signaux. De plus, les projections p et s oscillent à cette même fréquence bien que déphasées d'une demi période. Pour démêler ces deux types de contributions, il faut prendre en compte la phase de l'oscillation. Afin de nous assurer de la validité du traitement des données, nous les avons analysées en parallèle avec Debabrata Rajak, qui effectue sa thèse dans notre groupe. La méthode de repliement est très robuste et intuitive, et mes résultats ont donc servi de référence à Debabrata Rajak pour développer son analyse de Fourier. Au final les deux méthodes donnent des résultats très similaires, la statistique étant suffisamment élevée pour ne pas avoir de perturbations significatives liées au bruit.

3.3 Résultats expérimentaux

3.3.1 Calibration et énergie de photoélectrons rétrodiffusés

Les premières mesures sont effectuées dans la fenchone avec une intensité $I=3.6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 1.09$ et $U_p = 3.57 \text{ eV}$). La Figure 3.10 montre l'étape de calibration en énergie de photoélectrons. La calibration s'effectue sur une image du spectromètre VMI, enregistrée en polarisation linéaire s où les pics ATI sont bien visibles. La Figure 3.10(a) montre la distribution angulaire de photoélectrons brute. Sa représentation en coordonnée polaire permet d'accéder aux rayons R en pixels de plusieurs pics ATI comme illustré sur la Figure 3.10(b). En intégrant le signal sur une bande de $\theta = 90\text{-}110^\circ$, on obtient la courbe 1D en Figure 3.10(c). Sur cette courbe en ordonnée plusieurs pics ATI successifs sont indiqués par les triangles rouge que l'on utilise pour la calibration. En effet, deux pics ATI successifs sont séparés en énergie de 1.2 eV soit l'énergie d'un photon à 1030 nm. Ainsi l'énergie cinétique associée à chaque pic ATI vaut $E_{kin}=1.2 \times n \cdot I_p \cdot U_p$ avec n le nombre de photons absorbés pour le pic en question et I_p le potentiel d'ionisation de la molécule en question soit ici la fenchone ($I_p=8.495 \text{ eV}$). En sachant également que l'énergie cinétique des électrons est proportionnelle au carré de leur rayon d'arrivée R sur le détecteur dans un VMI, on peut trouver le coefficient de calibration tel que $E_{kin} = C_{alib} \times R^2$.

La Figure 3.10(d) montre ainsi le signal de photoélectrons intégré angulairement, en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Notons que nous n'avons ici pas effectué d'inversion d'Abel pour obtenir le spectre. Cela serait possible puisque la polarisation du laser est linéaire, mais le programme d'inversion pBasex que nous employons ne possède pas de base en harmoniques sphériques en (R, φ) suffisamment grande pour reproduire la dépendance angulaire et en énergie des pics ATI. Cependant à ce stade notre objectif est d'identifier la présence d'électrons rétrodiffusés, donc nous n'avons pas besoin de cette inversion. On voit sur la Figure 3.10 que le spectre s'étend jusqu'à 35 eV. Le potentiel pondéromoteur U_p dans les conditions de l'expérience est de l'ordre de 3.57 eV. On observe d'ailleurs un changement de pente à l'énergie de $2U_p = 7.14 \text{ eV}$ dans le spectre, qui correspond à l'énergie maximale des électrons non-rétrodiffusés, suivi

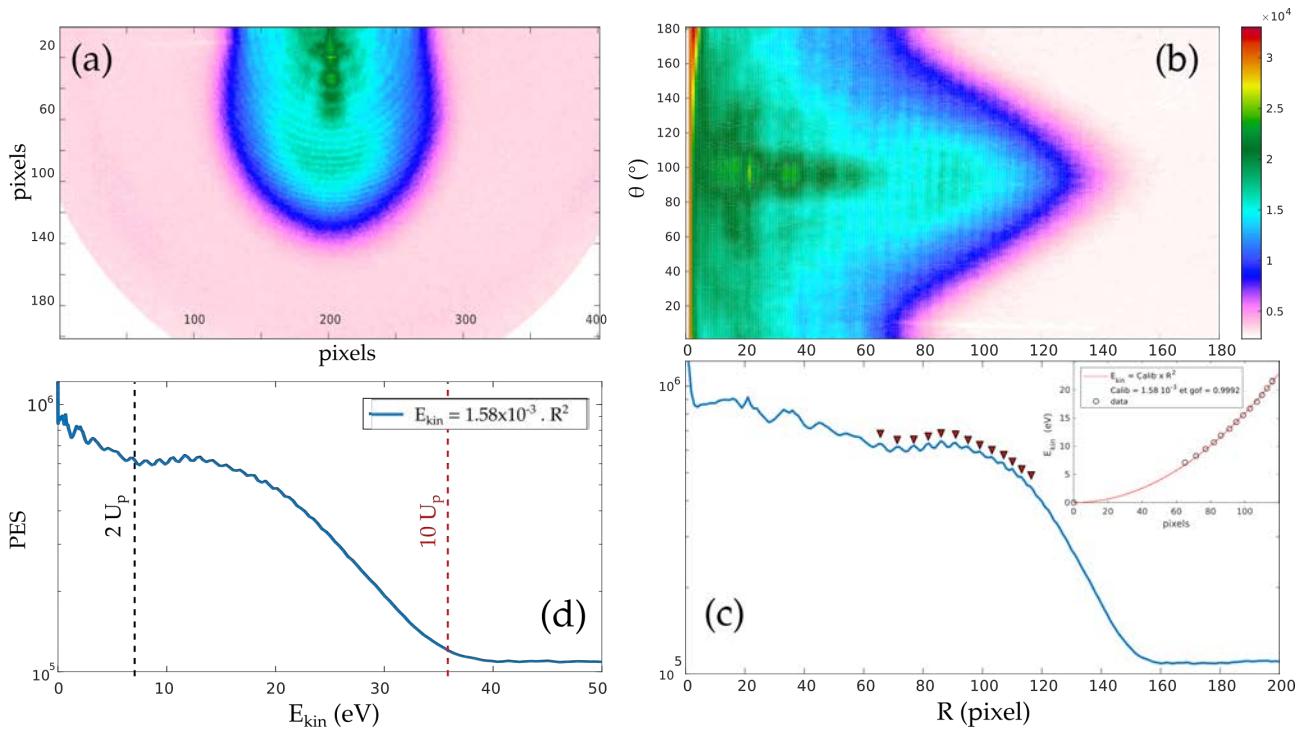


FIGURE 3.10 – Calibration du spectre de photoélectrons en énergie pour une ionisation de la (+)-fenchone à 1030 nm pour $I = 3.6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 1.09$ et $U_p = 3.57 \text{ eV}$). (a) Image brute du VMI en polarisation linéaire s sur la moitié basse du détecteur. (b) Représentation en coordonnées polaires (R , θ) avec R le rayon en nombre de pixels et θ l’angle polaire. (c) Spectre de photoélectrons obtenu en intégrant le signal sur une tranche de $\theta=90^\circ$ à 110° . Les flèches rouges indiquent une dizaine de pics ATI successifs séparés entre eux de $\Delta E_{kin} = 1.2 \text{ eV}$, soit l’énergie d’un photon à 1030 nm. (d) Spectre de photoélectrons calibré en énergie en ajustant l’énergie cinétique $E_{kin}=C_{calib} \times R^2$ avec $C_{calib} = 1.58 \times 10^{-3} \text{ eV/pixels}^2$. L’énergie correspondant à $2U_p$ et $10U_p$ est indiquée respectivement en noir et en rouge.

d'un plateau s'étendant jusqu'à $10U_p = 35.7 \text{ eV}$ où le spectre de photoélectrons n'est composé que des électrons rétrodiffusés plus énergétiques. Le signal des électrons rétrodiffusés est relativement fort, en comparaison de ce que montre la littérature où il est généralement plusieurs ordres de grandeur plus faible que celui des électrons de basse énergie. Cette observation peut sembler surprenante, et est due à deux effets. Tout d'abord, les galettes de microcanaux sont endommagées au centre (voir Figure 3.8(a)-4 par exemple), dans la zone où le signal le plus fort est concentré, et y ont donc une efficacité moindre. Cet endommagement joue en notre faveur pour cette expérience puisqu'il joue un rôle de filtre passe haut où le signal faible d'électrons rétrodiffusés de haute énergie est plus visible. Ceci a été confirmé dans la seconde campagne expérimentale où nous avons remplacé le détecteur par un détecteur neuf, et observé une très forte baisse de signal relatif des électrons rétrodiffusés. D'autre part, les molécules que nous utilisons sont assez étendues spatialement, et peuvent avoir une section efficace de rétrodiffusion bien plus élevée que les atomes de gaz rares généralement employés dans ce type d'expérience.

3.3.2 Premiers signaux chiraux

La Figure 3.11 présente l'évolution de la distribution angulaire de photoélectrons (PAD) et du dichroïsme elliptique de photoélectrons (PEELD) pour différentes ellipticités dans le cas de la

(+)-fenchone. La Figure 3.11(a) est une représentation dans l'espace des impulsions ($\mathbf{p}_y, \mathbf{p}_z$), équivalent à l'image que fournit le VMI puisque la quantité de mouvement \mathbf{p} est proportionnelle au rayon R dans un VMI. Le cercle noir représente un rayon équivalent à une énergie de $2U_p$ et le cercle rouge représente $10U_p$.

Dans le cas circulaire avec $S_3 = 1$, on remarque que la totalité du signal est confinée à l'intérieur du cercle de rayon $2U_p$ comprenant l'intégralité des électrons directs. À $S_3 = 0.76$, on observe un signal de photoélectrons apparaissant au delà de $2U_p$ témoignant de la présence d'électrons rétrodiffusés. La proportion d'électrons rétrodiffusés augmente fortement entre $S_3 = 0.76$ et 0.45 . Enfin en polarisation quasi-linéaire $S_3 = 0.23$, un motif structuré et piqué suivant y apparaît. Ce motif appelé "spider" ou "araignée" provient des interférences entre les électrons directs et rétrodiffusés [Hickstein et al., 2012] qui finissent au même endroit du détecteur, soit avec le même vecteur vitesse final. Ce motif d'interférence ne peut donc être situé que dans le cercle de rayon $2U_p$ où l'on trouve la totalité des électrons directs et les électrons rétrodiffusés les moins énergétiques. Au delà de $2U_p$, le signal est clairement beaucoup plus fort dans le cas quasi-linéaire que pour les ellipticités fortes. Cette augmentation du signal d'électrons rétrodiffusés quand S_3 diminue est attendue car la rétrodiffusion maximise en polarisation linéaire ($S_3=0$).

On peut voir dans la PAD que le détecteur présente des défauts (trous dans le signal pour $p_y > 1$ entre autres) et l'imagerie n'est pas parfaite. On constate également qu'il y a légèrement plus de signal pour les p_y positifs que pour les p_y négatifs. Ces défauts peuvent être compensés en ne considérant que la partie moins impactée du détecteur ou atténuer en symétrisant haut/bas de l'image. Ces modifications du signal ne sont pas réalisées ici où nous nous concentrons uniquement sur le signal brut.

Dans cette même Figure 3.11, on montre les asymétries obtenues dans la (-)-fenchone en (b) et dans la (+)-fenchone en (c). Le PEELD présenté est brut, non normalisé par la PAD et non normalisé par S_3 . Ces premiers résultats et images d'asymétrie nous permettent de formuler quelques observations simples :

- La première observation est qu'il existe une asymétrie avant/arrière pour chaque valeur de S_3 .
- La plus forte asymétrie est portée par le signal entre $2U_p$ et $10U_p$ donc par les électrons rétrodiffusés.
- Cette asymétrie ne semble pas drastiquement changer de forme ni de signe avec S_3 .
- Cette asymétrie semble être plus forte pour les plus faibles valeurs de S_3 . On rappelle cependant que l'asymétrie n'est ici pas normalisée par la PAD correspondante, soit par le nombre de photoélectrons détectés par pixel. Ainsi l'augmentation de la valeur de l'asymétrie peut simplement provenir de l'augmentation du signal de photoélectrons produits lorsqu'on se rapproche d'une polarisation linéaire. Il est donc nécessaire de regarder par

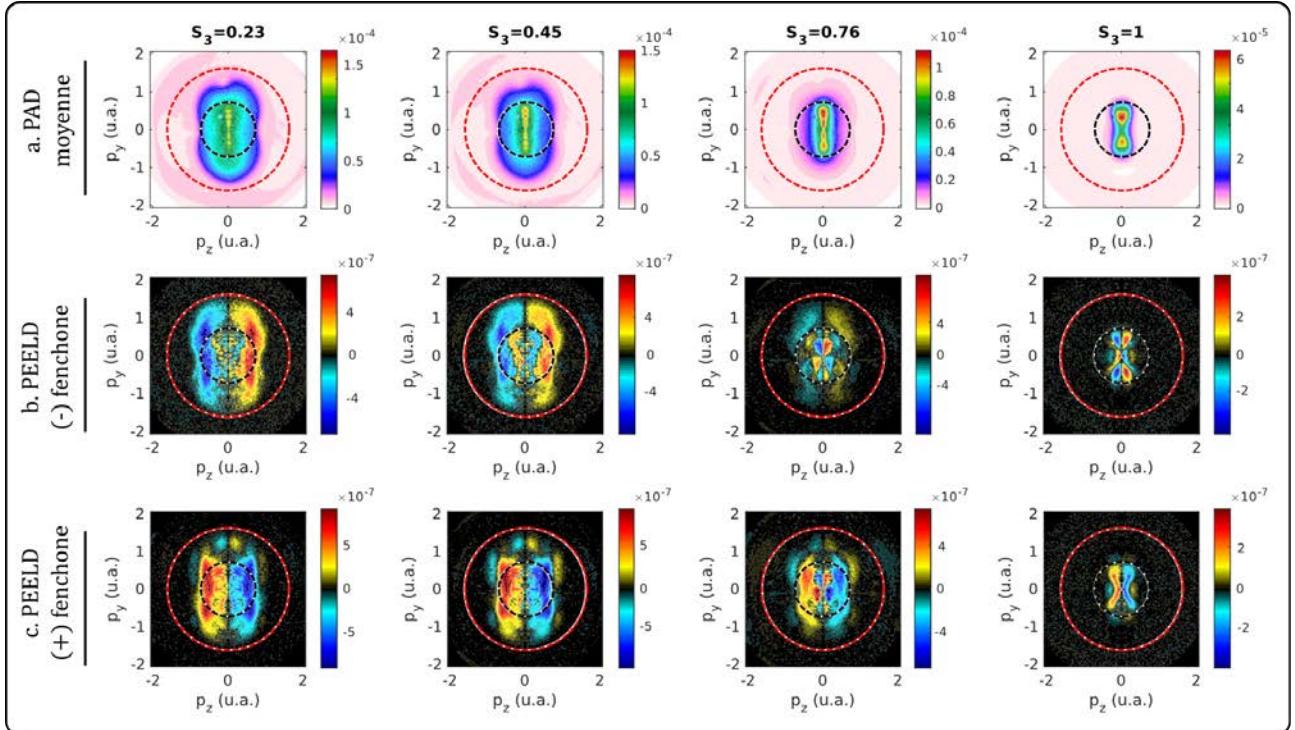


FIGURE 3.11 – PAD et PEELD brutes dans la fenchone à 1030 nm pour $I = 3.6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 1.09$ et $U_p = 3.57 \text{ eV}$). (a) PAD pour différentes valeurs de S_3 . Le cas linéaire n'est pas montré ici car par construction, notre signal dichroïque ($P_{moy} - \text{flip}(P_{moy})$) est strictement nul à $S_3 = 0$. (a) La PAD montrée dans l'espace des impulsions (p_y, p_z) est la moyenne de la PAD obtenue dans chacun des énantiomères. (b) et (c) montrent le PEELD brute non normalisé dans les deux énantiomères de la fenchone. Les cercles rouges délimitent les électrons dont l'énergie cinétique est inférieure à $10U_p$ et les cercles noirs indiquent $2U_p$.

le suite le signal asymétrique normalisé par le nombre d'électrons détectés pixel par pixel pour obtenir une proportion d'électrons émis asymétriquement.

- Enfin l'asymétrie présente des artefacts importants. On observe des différences conséquentes dans la structure du signal asymétrique entre les deux énantiomères. Si le signal était purement chiral, la réponse d'un énantiomère serait exactement opposée à celle de l'autre énantiomère (même distribution et amplitude mais signe opposé de l'asymétrie). Bien que le signal soit globalement de signe opposé et d'amplitude assez similaire, on ne peut ignorer la présence d'artefacts particulièrement dans la partie haute des images. On pourrait penser qu'ils proviennent des défauts du détecteur puisqu'ils sont localisés principalement dans la même région. Cependant, comme nous le verrons dans la Figure 3.12, la normalisation par la PAD respective ne parvient pas à effacer ces différences. De plus, des artefacts altérant le bon effet miroir entre les deux énantiomères apparaissent également sur les projection de type p .

À cause de la présence de ces artefacts, on ne peut pas savoir quelle partie du signal asymétrique provient de la réponse chirale ou d'un problème d'imagerie et/ou de polarisation. C'est pourquoi il est déterminant de comparer les asymétries obtenues dans les deux énantiomères (-)-fenchone et (+)-fenchone comme il est usuellement fait pour s'affranchir des défauts d'imagerie qui apportent une contribution non chirale. Le PEELD différentiel ne peut être obtenu que si les

mesures dans les deux énantiomères sont réalisées dans les mêmes conditions ; la pression du gaz et la puissance laser sont des paramètres qui peuvent fluctuer légèrement d'une acquisition à une autre et altérer la quantité de photoélectrons détectés pour chaque énantiomère. Ainsi pour obtenir le PEELD différentiel le plus fiable, nous allons normaliser les asymétries par la PAD respective, pixel par pixel puis faire la différence de ces PEELD normalisés. Ces résultats sont présentés respectivement en Figure 3.12(a-b).

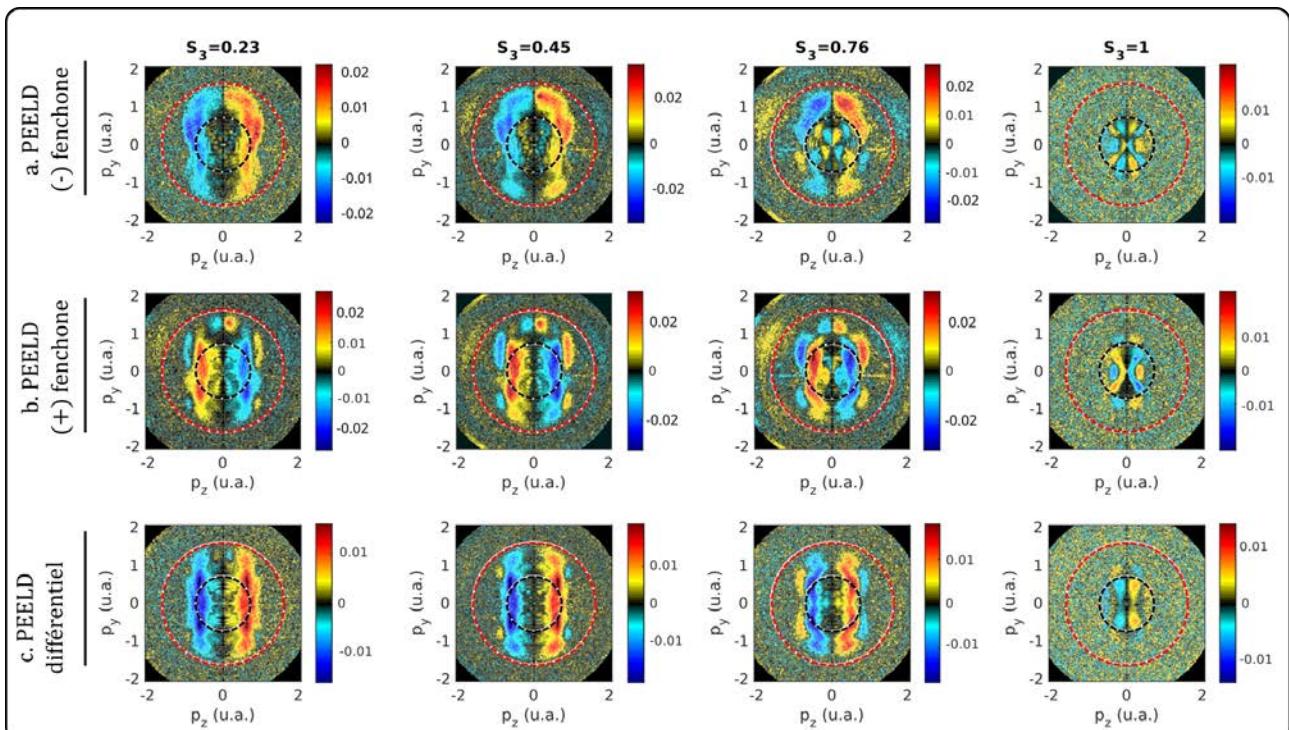


FIGURE 3.12 – PEELD normalisé par la PAD respective dans la fenchone à 1030 nm pour $I = 3.6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 1.09$ et $U_p = 3.57 \text{ eV}$) pour différentes valeurs de S_3 . PEELD normalisé (a) dans la (-)-fenchone et (b) dans la (+)-fenchone. (c) PEELD différentiel : $(((-)\text{-fenchone}) - ((+)\text{-fenchone})) / 2$. Les cercles rouge délimitent les électrons dont l'énergie cinétique est inférieur à $10U_p$ et les cercles noir et blanc indiquent $2U_p$.

On remarque que la normalisation a fortement diminué le signal des électrons directs au profit des électrons rétrodiffusés mais elle n'a pas réglé le problème des artefacts. Le signal différentiel obtenu en Figure 3.12(c) présente une très bonne symétrie haut/bas contrairement aux PEELDs de chacun des énantiomères. Ceci nous conforte dans l'idée que la différence énantiomérique élimine les artefacts de détection. Ce signal différentiel est bien plus précis que le signal provenant d'un seul énantiomère, mais les conclusions sont globalement similaires aux observations préliminaires : la majorité du signal asymétrique est portée par les électrons rétrodiffusés quand ils sont présents. L'asymétrie atteint environ 2% pour les ellipticités les plus faibles soit une asymétrie normalisée par S_3 de près de 10% en polarisation quasi-linéaire ($S_3=0.23$). Notons qu'il existe un signal chiral provenant des électrons directs notamment dans le cas circulaire ($S_3=1$) mais ce dernier (normalisé par S_3) est au moins 10 fois plus faible inférieur à 1%. Il est intéressant de constater que même non normalisé par la quantité de photons de polarisation circulaire, le PEELD en quasi-linéaire est bien plus fort que le PECD (en polarisation circulaire). Cette observation confirme que les électrons rétrodiffusés sont extrêmement sensibles à

la chiralité, plus que les électrons direct dans un régime de champ fort. Ceci est la principale conclusion de ce travail.

3.3.3 Tentatives d'optimisation de l'imagerie

Nous avons beaucoup œuvré pour tenter de corriger les artefacts visibles en comparant les Figures 3.12 (a) et (b), et ce dans le but d'obtenir un signal fiable pour un seul énantiomère. Plusieurs corrections ont amélioré l'imagerie du signal. Tout d'abord, comme déjà mentionné, nous avons remplacé les galettes de microcanaux par des galettes neuves. Ceci a eu pour effet d'éliminer les inhomogénéités du signal, mais n'a pas eu d'influence drastique sur le signal de PEELD normalisé sur les électrons $>2U_p$. En revanche, comme les galettes sont plus efficaces au centre, nous avons parfois choisi de saturer la caméra dans cette zone afin d'améliorer la détection des électrons de haute énergie.

Nous avons alors tenté d'éliminer les artefacts d'imagerie de photoélectrons induits par l'étendue de la source de photoélectrons. Ce second paramètre est déterminé par la taille du foyer laser ainsi que l'étendue de ce foyer le long de la direction de propagation, soit la longueur de Rayleigh du faisceau focalisé. Cette longueur de Rayleigh est notre paramètre limitant et s'exprime en $\pi \times r_0^2/\lambda$ avec r_0 le rayon du foyer qui varie en $\frac{\lambda \times f}{\pi r_i}$ avec f la focale de la lentille et r_i le rayon du faisceau laser avant focalisation. Nous avons effectué plusieurs opérations pour réduire cette longueur au maximum, tout d'abord en augmentant par 4 la taille du faisceau r_i avant la lentille à 10.8 mm (I_{max}/e^2), puis en réduisant la distance focale de la lentille de 300 mm à 200 mm. Dans ces conditions optimales, nous estimons que la longueur de Rayleigh était de 220 μm . Nous avons dernièrement mis en place un dispositif alternatif dans lequel le faisceau initial de 10.8 mm était focalisé par un miroir sphérique sous vide de focale $f = 75$ mm, menant à une longueur de Rayleigh de 295 μm (à cause du hublot d'entrée du VMI et des trous dans le μ -métal, la taille du faisceau laser est limitée et réduite par rapport au cas des lentilles en dehors du VMI). Ce dernier dispositif était intéressant en raison de sa simplicité et de sa compatibilité avec les études à plusieurs couleurs (évitant les aberrations chromatiques des lentilles), mais nécessiterait d'être amélioré en plaçant le miroir sur une monture motorisée sous vide afin de régler précisément la position du foyer par rapport au centre de la lentille électrostatique du VMI.

Ensuite, nous avons tenté d'améliorer le dispositif d'imagerie électrostatique du VMI. Nous avons remplacé les électrodes annulaires plates par des électrodes annulaires à collerettes (introduites dans le chapitre 1), qui permettent d'assurer une meilleure symétrie cylindrique des lignes de champ en protégeant la zone de transport des électrons d'éventuelles perturbations extérieures. Nous avons également corrigé des défauts de parallélisme des électrodes, et recentré mécaniquement le spectromètre dans la chambre à vide du détecteur. Nous avons ainsi pu corriger d'importants défauts, qui apparaissaient comme une dépendance de la position de l'image de photoélectrons en fonction de la tension sur l'électrode extracteur. Nous avons également éloigné la pompe turbo-moléculaire à suspension magnétique de la zone d'interaction. Tous ces

changements n'ont pas eu un impact très significatif sur notre imagerie.

Le dernier paramètre important pouvant introduire des artefacts dans la mesure de PECD/-PEELD est la qualité des lames d'onde. En régime d'ionisation à un ou quelques photons ce paramètre n'est pas extrêmement critique. Le signal que l'on mesure est toujours un signal différentiel entre hélicité positive et négative. Si les polarisations ne sont pas parfaitement opposées (même ellipticité mais hélicité opposée), on s'attend à ce que le contraste du signal différentiel soit un peu amoindri. En régime de champ fort, la situation est beaucoup plus critique car des champs d'ellipticités légèrement différentes ont des intensités légèrement différentes, ce qui peut se traduire en différences significatives sur la structure énergétique et angulaire du spectre de photoélectrons. Il est donc toujours plus difficile d'effectuer des mesures de PEELD en champ fort. Nous avons testé différentes lames d'ondes (notamment en faisant une polarimétrie préalable), sans parvenir à une situation parfaitement satisfaisante. Nous avions pour habitude d'utiliser des lames achromatiques ou superachromatiques, qui sont mieux adaptées pour les impulsions ultrabrèves. Il s'est avéré qu'aux largeurs spectrales d'impulsions utilisées ici, il pouvait être préférable d'employer des lames d'ordre zéro, dont la précision à une longueur d'onde donnée est bien meilleure.

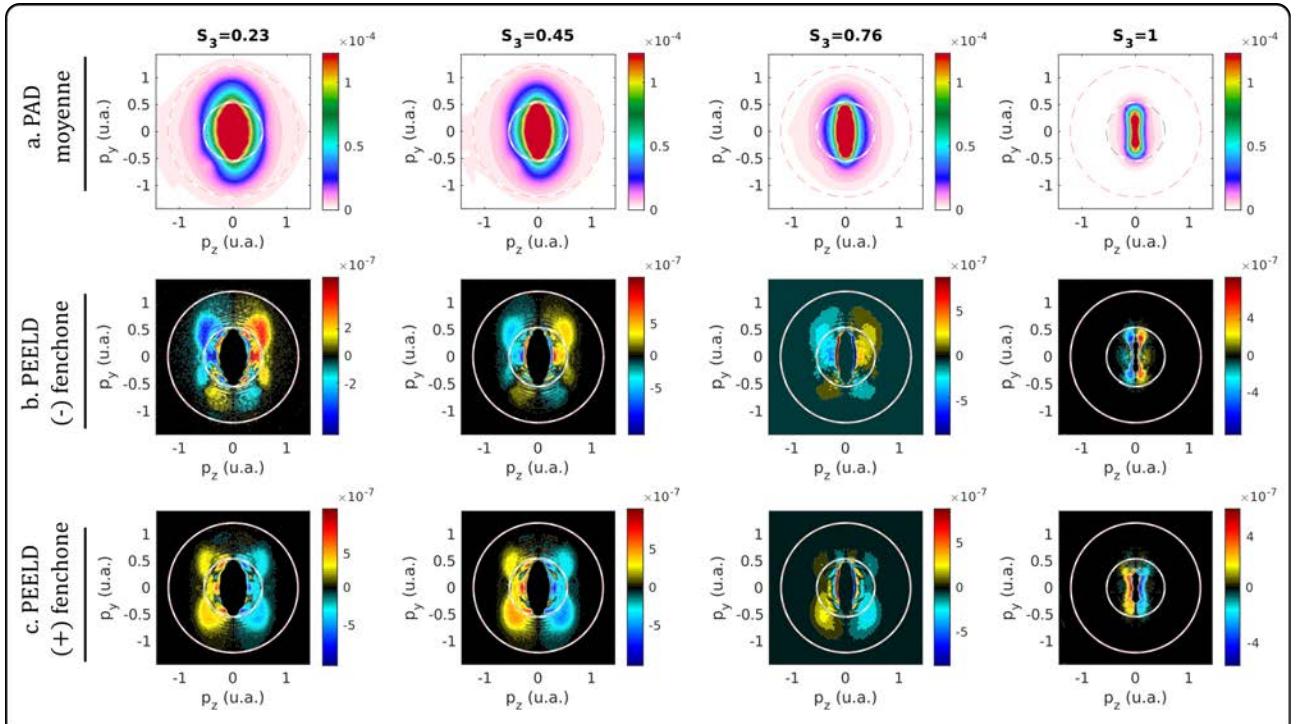


FIGURE 3.13 – PAD (a) et PEELD brutes (b-c) dans la fenchone à 1030 nm pour $I = 2.34 \times 10^{13}$ W/cm² et pour différentes valeurs de S_3 ($\gamma = 1.35$ et $U_p = 2.32$ eV).

La Figure 3.13 montre un signal obtenu après toutes ces étapes d'optimisation. Durant la période de test et d'optimisation du VMI, nous avons pu constater que les artefacts étaient d'autant plus présents que l'intensité du rayonnement était forte. Pour minimiser les artefacts, nous avons donc décidé de diminuer l'intensité. Les spectres présentés ici sont obtenus avant l'implémentation du miroir de focalisation sous vide qui a pris place pendant ma période de

rédaction de thèse. Comme précisé auparavant, nous avons décidé de saturer le centre de la PAD pour augmenter la détection des électrons rétrodiffusés, quitte à perdre de l'information sur les électrons de plus faible énergie. Dans le signal asymétrique, on observe une réduction des artefacts qui étaient présents dans la partie haute de l'image. Le signal asymétrique est bien mieux défini et structuré. Cependant, nous pouvons observer un trou important dans la partie basse de la PAD qui n'est pas dû, cette fois, à un défaut de détecteur. Malgré tous nos efforts, nous ne sommes pas arrivés à éliminer ces artefacts et avons décidé de reconfigurer entièrement le spectromètre VMI (travail en cours).

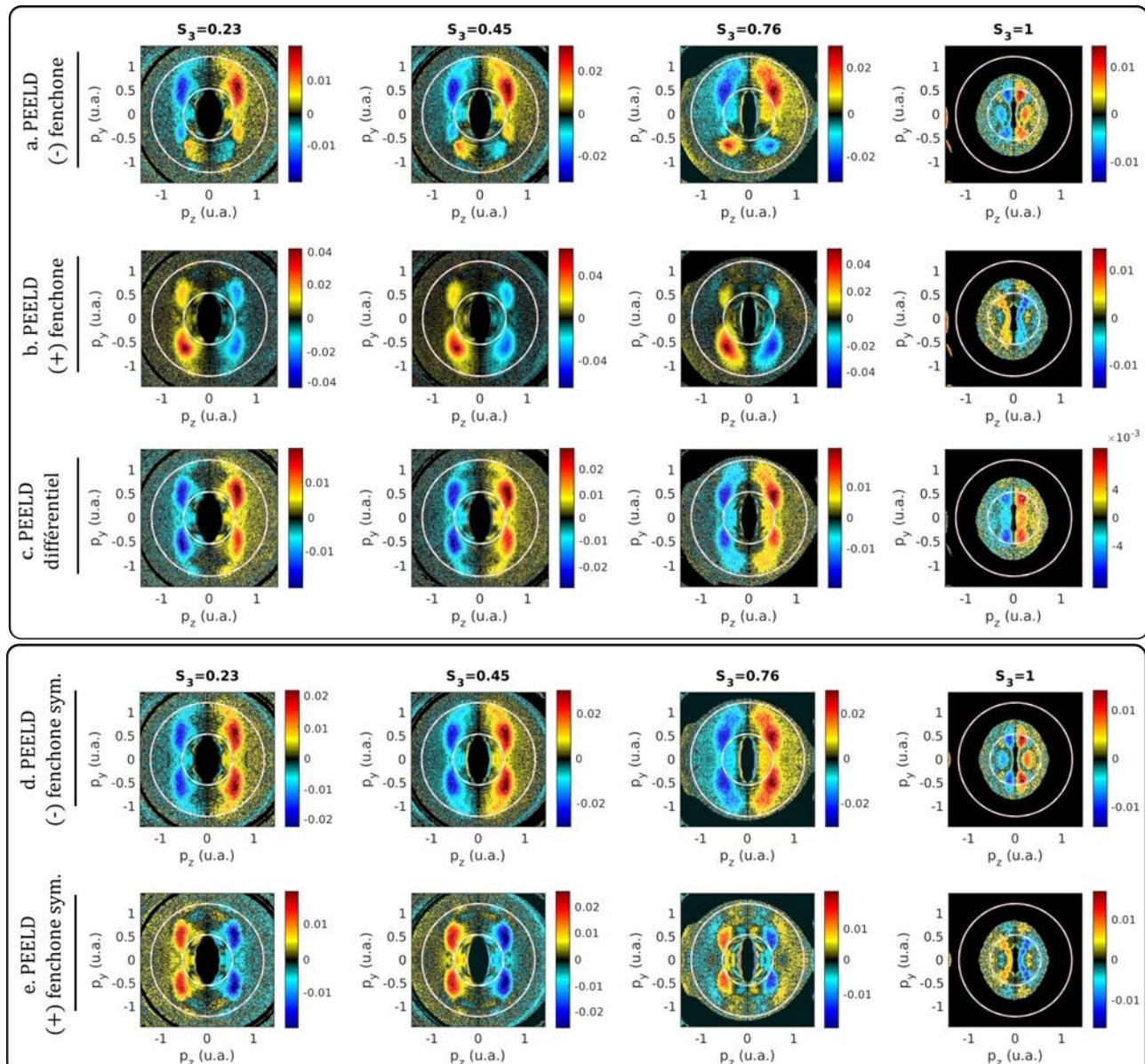


FIGURE 3.14 – PEELD dans la fenchone à 1030 nm pour $I = 2.34 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et pour différentes valeurs de S_3 . PEELD normalisés par la PAD respective dans la (-)-fenchone (a) et la (+)-fenchone (b). PEELD différentiel (c) (différence d'énantiomères). (d) et (e) sont équivalents à (a) et (b) mais en ne considérant que la moitié haute de l'image qui ne semble pas être altérée par les artefacts résiduels. Le PEELD est normalisé systématiquement par la PAD correspondante pixel par pixel. Les cercles externes rouges délimitent les électrons dont l'énergie cinétique est inférieure à $10U_p$ et les cercles internes noir et blanc indiquent $2U_p$.

Bien que d'autres artefacts soient encore présents, nous pouvons toujours nous en affranchir en

regardant le PEELD différentiel comme précédemment ou dans ce cas, nous pourrions considérer uniquement la partie haute de l'image qui ne semble pas être affectée par les artefacts. Pour s'en convaincre, la Figure 3.14 confronte le PEELD différentiel normalisé au PEELD que l'on obtient en ne considérant que la moitié haute de l'image (PEELD "symétrisé"), partie supposée non affectée par les artefacts. Le PEELD différentiel est encore une fois très symétrique haut/bas compte tenu des PEELD de chaque énantiomère qui ne le sont pas du tout. Cette symétrisation naturelle apparaissant dans la différence d'énantiomère est vraiment le critère qui nous convainc que l'on s'affranchit bien des artefacts par cette opération et que le signal résultant est bien un signal purement chiral. L'accord obtenu entre le PEELD différentiel et les PEELD symétrisés est plutôt bon, que ce soit en terme de structure, d'amplitude ou de signe de l'asymétrie pour les différentes valeurs de S_3 . On peut quand même noter que le moins bon accord est obtenu vers $S_3 = 0.76$ où les plus grandes différences entre les deux énantiomères apparaissent même si l'allure générale est respectée. On notera également que la composante de l'asymétrie à haute énergie ($\sim 10U_p$ et plus proche de l'axe vertical) est bien présente dans la (+)-fenchone bien que légèrement moins marquée.

3.3.4 Des ailes de papillon dans la fenchone

Maintenant que nous avons amélioré les conditions d'acquisition (qui ne sont toujours pas parfaites) et que nous sommes convaincus de la véracité du signal chiral observé sur la Figure 3.12, nous passons à une étude plus quantitative de ce signal. La Figure 3.14(c) nous confirme à nouveau que le PEELD des photoélectrons rétrodiffusés en quasi-linéaire ($S_3=0.23$), non normalisé par S_3 est de l'ordre de 2% et deux fois plus fort que le PECD des électrons directs en champ fort $\sim 1\%$.

La Figure 3.15 présente une autre représentation de nos mesures où le rayon de la distribution est proportionnelle à l'énergie cinétique de photoélectrons ($R \propto E_{kin}$). Dans la représentation en impulsion précédente, le rayon $R \propto \sqrt{E_{kin}}$. Dans ce type de représentation en énergie, les électrons de faible énergie cinétiques sont concentrés dans une plus petite zone de l'image alors que les plus hautes énergies en occupent la majorité. Cette représentation permet donc de mettre en avant la contribution des électrons rétrodiffusés par rapport aux électrons directs majoritaires. Dans ces données obtenues dans la fenchone à $I = 2.3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, on détecte des photoélectrons jusqu'à près de 24 eV, ce qui est cohérent avec un potentiel pondéromoteur $U_p=2.32 \text{ eV}$. Ici, le PEELD est normalisé par S_3 pour mettre en lumière les effets d'anisotropie d'excitation propres à chaque état. Dans le cas où l'anisotropie d'excitation ne joue pas un rôle important, le PEELD évolue linéairement avec S_3 et le PEELD normalisé par S_3 apparaît donc constant en fonction de S_3 , comportement similaire à l'ionisation à un photon où il n'y a pas participation d'états intermédiaires.

Le dichroïsme elliptique de photoélectrons rétrodiffusés dans la fenchone se caractérise par une forme d'accolade "}"{" ou d'ailes de papillon le long du grand axe de la polarisation elliptique (ici vertical). Ainsi, le signal dichroïque est maximal à différents angles d'éjections pour différentes

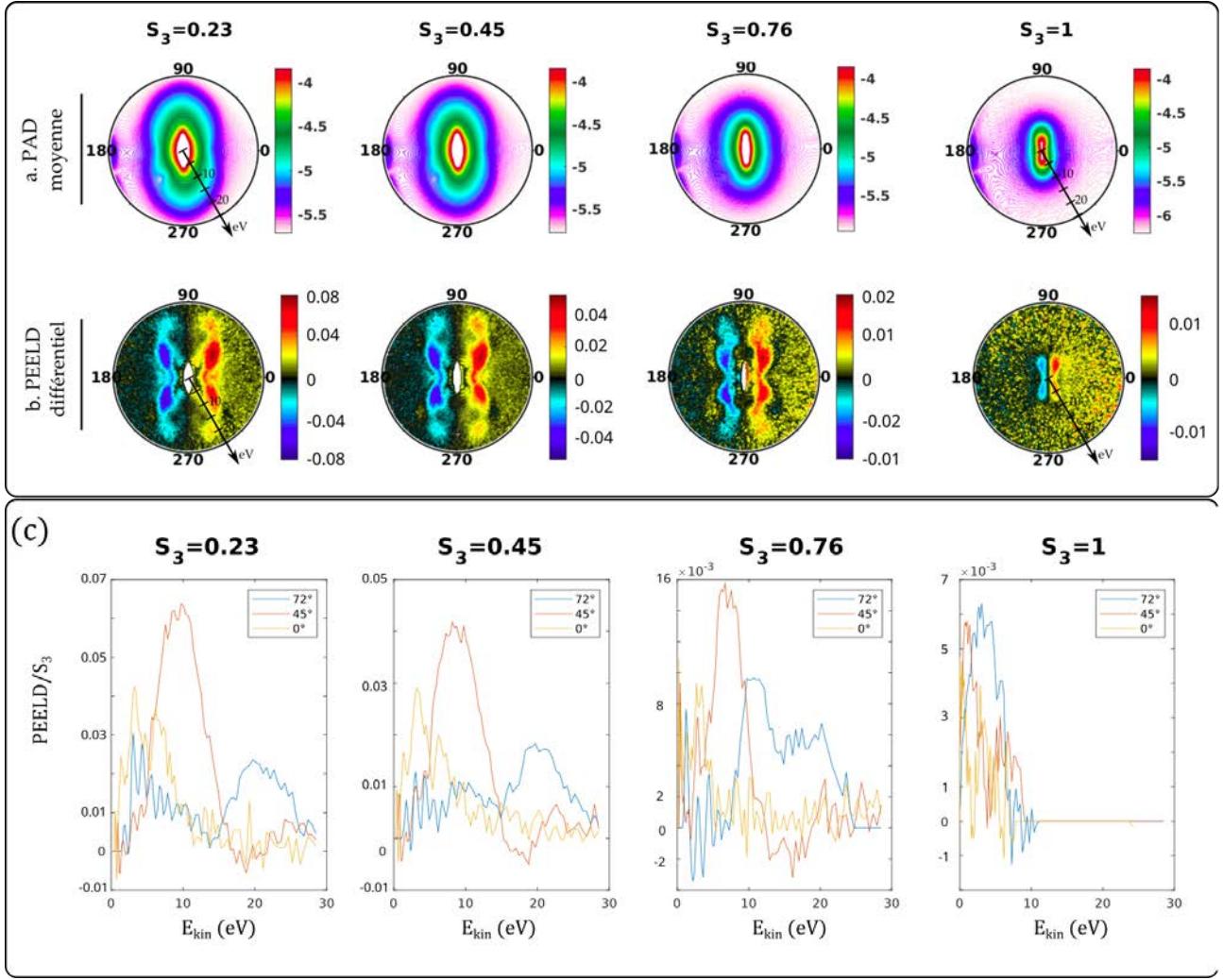


FIGURE 3.15 – Représentation en énergie pour différentes valeurs de S_3 avec $I = 2.34 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 1.35$ et $U_p = 2.32 \text{ eV}$) . (a) La PAD est obtenue par la moyenne des PAD entre les deux énantiomères et est représentée ici en échelle logarithmique. (b) PEELD différentiel de la fenchone à 1030 nm, normalisé par S_3 . (c) Coupes/profils angulaires du PEELD de la fenchone où le PEELD est maximal.

énergies de photoélectrons. Pour mieux visualiser cette propriété, nous traçons des coupes du PEELD 2D pour des angles d'éjections particulièrement intéressants (72° , 45° et 0°) en Figure 3.15(c) pour les quatre valeurs de S_3 .

En particulier les électrons éjectés à 45° du plan de polarisation (courbe orange) présentent le PEELD le plus fort et ce tant qu'il existe de la rétrodiffusion ($S_3 = 0.23, 0.45, 0.76$). En polarisation quasi-linéaire, $S_3 = 0.23$, ce PEELD maximise à 6.4% pour une énergie de 9.7 eV (soit $\sim 4.2U_p$), tandis que pour les électrons éjectés à 72° du plan de polarisation, le PEELD est maximal à 2.4% à plus haute énergie, vers 20 eV. On peut également noter que l'éjection à 0° , soit dans l'axe du propagation du laser, le PEELD est maximal pour les photoélectrons de plus faible énergie vers $3.2 \text{ eV} < 2U_p$.

La forme de la distribution de PEELD est relativement peu sensible à l'état de polarisation sur une large gamme de S_3 . Ceci est assez surprenant, puisque les trajectoires des électrons varient significativement sur cette gamme. Un PEELD est mesurable à des valeurs de S_3 aussi faibles que 0.08, c'est à dire en polarisation quasi-linéaire et atteint près de 7%. En revanche,

en polarisation circulaire, le PECD dans le signal d'électron de faible énergie ($< 2U_p$) est très faible (0.5%). Ceci est conforme à l'intuition formulée au début de ce chapitre : en régime de champ fort, la signature du potentiel chiral dans l'ionisation directe est relativement faible, mais elle peut être bien plus importante dans le signal des électrons rétrodiffusés.

On notera que dans la fenchone, le signal dichroïque de photoélectrons rétrodiffusés ne change pas signe avec l'angle d'éjection ou l'énergie de photoélectrons.

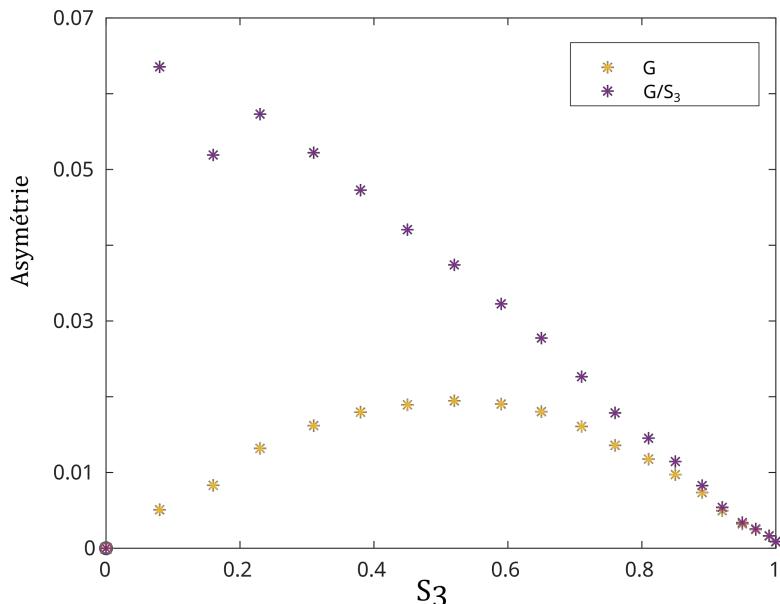


FIGURE 3.16 – Évolution du PEELD intégré/moyenné avec la quantité de photons polarisés circulairement S_3 dans la fenchone : $G = 4(F-B)/(F+B)$ avec F et B respectivement la partie avant et arrière de l'image. G définit la fonction d'asymétrie intégrée sur l'ensemble des énergies de photoélectrons entre $2U_p$ et $10U_p$ (jaune). G est également normalisée par S_3 (violet).

Afin d'étudier plus en détail l'évolution du PEELD avec l'ellipticité du laser, nous intégrons le signal sur chaque hémisphère avant (F) et arrière (B), et présentons son évolution sur la Figure 3.16. Comme nous avons saturé en grande partie la zone à $2U_p$, nous n'intégrerons ici que la part des photoélectrons d'énergie $> 2U_p$. Cette figure présente l'asymétrie G moyennée sur les hémisphères avant et arrière du détecteur en jaune. L'asymétrie est également normalisée par S_3 pour prendre en compte la quantité de photons polarisés circulairement du rayonnement pouvant ainsi induire de la chiralité. Alors que les distributions 2D ont montré une relative insensibilité de la forme du PEELD à l'état de polarisation, il apparaît clairement ici que l'amplitude du PEELD dépend fortement de S_3 . En effet, l'asymétrie totale des électrons rétrodiffusés normalisée par S_3 décroît linéairement avec S_3 . Une hypothèse pour expliquer cette observation est que plus l'on s'approche d'une polarisation linéaire, plus l'électron rétrodiffusé est proche de l'ion parent (moins de déplacement latéral l'éloignant du cœur ionique). Même si le nombre de photons polarisés circulairement diminue avec S_3 , les photoélectrons créés revisent le potentiel ionique chiral selon un axe bien défini, imprimant ainsi une plus forte réponse chirale. L'asymétrie des photoélectrons rétrodiffusés non normalisée passe par un maximum vers $S_3=0.5$ puis décroît jusqu'à s'annuler en polarisation circulaire comme prévu puisqu'il n'y a plus de rétrodiffusion en polarisation circulaire et que les photoélectrons directs ne sont pas compris ici.

3.3.5 Rétrodiffusion chirale dans différents composés

Le cas de la fenchone a montré qu'il était possible d'observer un signal PEELD de photoélectrons rétrodiffusés conséquent, sur une large gamme d'énergie cinétique, et même à de faibles ellipticités laser. De plus, la structure de ce signal en ailes de papillon s'avère persistante en fonction de l'ellipticité et de l'intensité. Ce n'est pas un motif commun dans les signaux de photoélectrons d'où son attrait particulier. Plusieurs questions émanent de ces premiers résultats :

- Est que les photoélectrons rétrodiffusés portent systématiquement une signature chirale, i.e. cette asymétrie apparaît-elle dans d'autres systèmes chiraux ?
- Est ce que la structure de ce signal chiral change en fonction de la molécule étudiée (aile de papillon ou pas, quelle décomposition en énergie cinétique ?) ?
- Que peut-on apprendre de la structure angulaire et énergie de ce signal ?

Dans cette section, nous présentons une étude systématique réalisée dans d'autres espèces chirales qui sont le camphre, le limonène et l' α -pinène. Ces trois systèmes ont des potentiels d'ionisation similaires à la fenchone, donc un potentiel pondéromoteur semblable pour une intensité donnée. La Figure 3.17 présente l'ensemble des PAD et PEELD différentiels normalisés (par la PAD et par S_3) pour ces trois systèmes chiraux.

LE CAMPHRE : Nous commençons par comparer les mesures dans la fenchone à celles réalisées dans son isomère, le camphre. Ces deux systèmes, isomère l'un de l'autre, sont en effet couramment comparés pour évaluer la sensibilité d'un signal de dichroïsme à la structure exacte du potentiel moléculaire. Les mesures de PEELD sont réalisées le (+)-camphre et (-)-camphre ($I_p=8.76$ eV) à une intensité de $I = 2.3 \times 10^{13}$ W/cm² ($U_p = 2.32$ eV et $\gamma = 1.38$). Dans cette configuration d'acquisition, la PAD n'est pas saturée, nous permettant d'observer le signal des photoélectrons d'énergie $< 2U_p$. On note que le signal est plus bruité que celui mesuré dans la fenchone. Ceci est dû à la plus faible pression du jet de camphre dans l'expérience. Malgré cela, nous mesurons un PEELD significatif des électrons rétrodiffusés, atteignant près de 2% à $S_3=0.23$, soit près de 10% normalisé par S_3 . Cette valeur est du même ordre de grandeur que le signal mesuré dans la fenchone cependant la structure du signal asymétrique est complètement différente. Contrairement à la fenchone, le signal d'électrons rétrodiffusés dans le camphre maximise pour des énergies de photoélectrons très faibles à la frontière de $2U_p$. Le PEELD maximise autour de 5.2 eV, à un angle d'éjection de 45° par rapport à la verticale. Nous n'observons donc pas de lobes à plus haute énergie proche du plan de polarisation comme dans la fenchone. Les électrons d'énergie supérieure à 6 eV, qui sont pourtant clairement présents sur la PAD, ne présentent ici pas de PEELD. En revanche, un point commun avec la fenchone est que la forme/structure du PEELD ne varie pas spécifiquement avec S_3 . De plus, l'asymétrie des électrons rétrodiffusés non normalisée par S_3 semble être constante en amplitude avec S_3 , le signal devenant juste de plus en plus bruité au fur et à mesure qu'on approche d'une polarisation circulaire. L'évolution de l'asymétrie intégrée en fonction de S_3 sur la Figure 3.18(a).

Ici, comme nous n'avons pas saturé le centre de la PAD, nous pouvons comparer l'évolution du PEELD intégré sur toute la gamme d'énergie avec la contribution due uniquement aux électrons rétrodiffusés. En comparant les courbes bleue et jaune (asymétrie non normalisée par S_3) ou orange et violette (asymétrie normalisée par S_3), on constate que la contribution des électrons rétrodiffusés n'est pas dominante pour tout S_3 et qu'un partie conséquente du signal asymétrique provient d'électrons de faible énergie. Globalement, la tendance est similaire à la fenchone : le PEELD normalisé suit une décroissance monotone avec S_3 . Enfin, il peut être intéressant de noter que contrairement à la fenchone, le PECD des électrons directs est de signe opposé au PEELD des électrons rétrodiffusés.

LE LIMONÈNE : Les mesures dans la limonène (Figure 3.17(b)) sont effectuées dans des conditions similaires au camphre. Dans la limonène, le signal est également très bruité comme pour le camphre. Plusieurs mesures antérieures n'ont pas permis de distinguer un signal chiral d'électrons rétrodiffusés car il se noyait dans le bruit de fond. Nous avons donc eu besoin de saturer le détecteur à nouveau. On parvient dans ces conditions à déceler des structures asymétriques à haute énergie (vers 15 eV) qui rappelleraient les structures de la fenchone. Cependant ce signal (au delà de $2U_p$) est particulièrement faible avec un maximum à près de 1% à $S_3=0.23$ (soit moins de 5% normalisé par S_3) à un angle d'éjection de 70° donc proche du plan de polarisation. Enfin l'évolution de l'asymétrie avec S_3 suit une tendance similaire aux deux espèces précédentes.

L' α -PINÈNE : Enfin, les dernières mesures présentées sont réalisées l' α -pinène (Figure 3.17(c)). Le cas de l' α -pinène est particulièrement intéressant car c'est la première espèce pour laquelle on observe une dépendance angulaire de signe opposé dans l'asymétrie des photoélectrons rétrodiffusés. Ce changement de signe s'effectue pour une même énergie de photoélectrons vers 6.6 eV. Cette énergie peut paraître faible mais cette mesure a été réalisée à plus faible intensité $I = 1.6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, soit un U_p de 1.03 eV. L'asymétrie normalisée par S_3 est donc maximale à 8% pour les électrons émis à 35° de l'axe de propagation et change de signe pour atteindre -3% pour les électrons émis à 70°. Comme vu sur la Figure 3.18(c), l'évolution de l'asymétrie de photoélectrons rétrodiffusés avec S_3 (Figure 3.18) est la moins monotone des quatre. Ceci peut être dû au concours des contributions de signes opposés observées dont le poids relatif peut dépendre de l'ellipticité. Cependant la tendance globale reste semblable aux trois autres espèces avec une asymétrie qui diminue avec S_3 .

Après avoir vu ces courbes pour les quatre espèces étudiées, une simple observation commune peut être énoncée sans aucune prétention d'explication : Entre $S_3 = 0.1$ et 0.2, donc en quasi linéaire, on observe systématiquement une chute abrupte (ou minimum local) dans l'asymétrie normalisée.

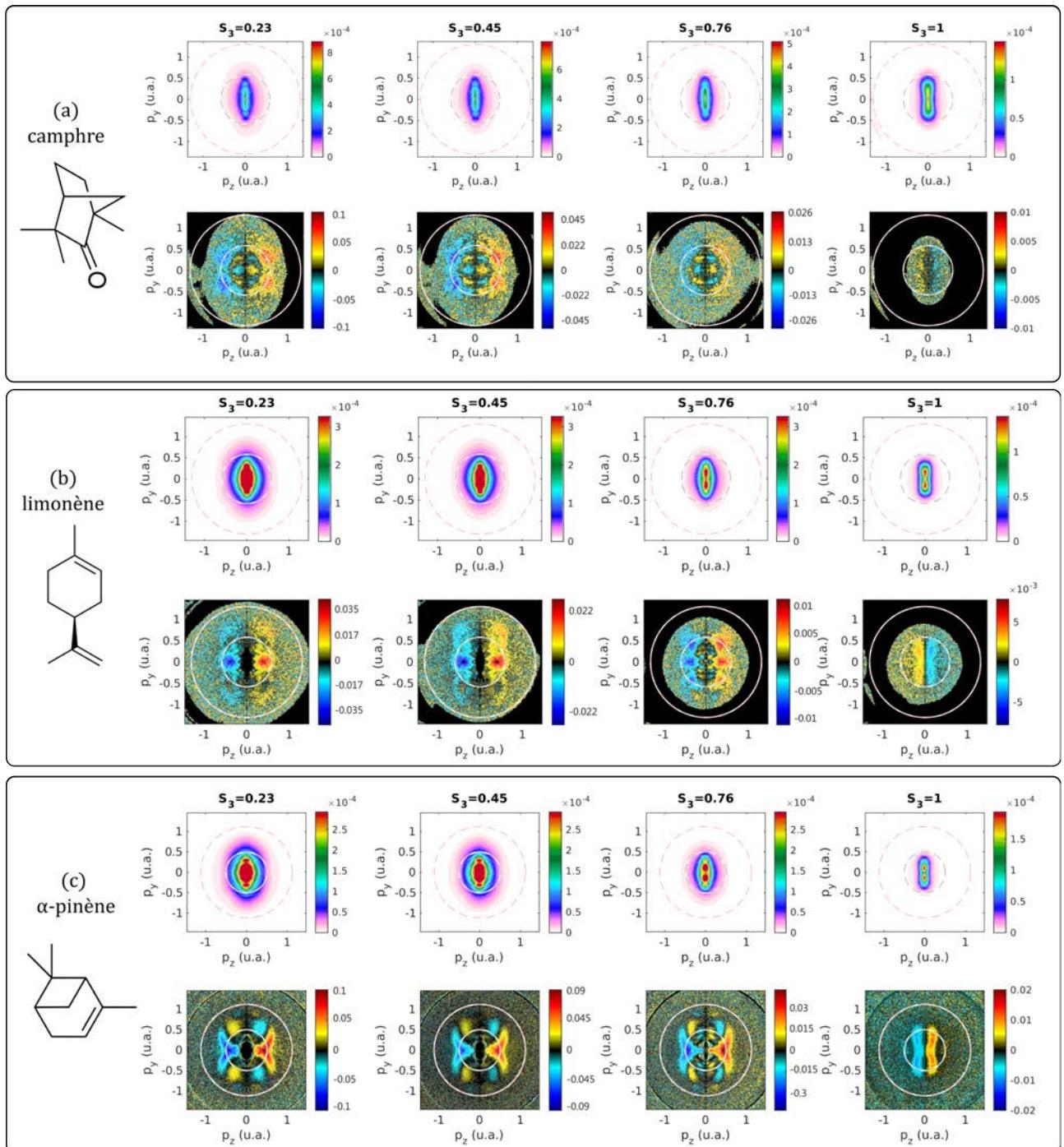


FIGURE 3.17 – PAD et PEELD différentiel normalisé par S_3 , à 1030 nm et pour différentes valeurs de S_3 . (a) Dans le camphre ($I_p = 8.76$ eV) à $I = 2.34 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($U_p = 2.32$ eV et $\gamma = 1.38$). (b) Dans le limonène ($I_p = 8.3$ eV) à 1030 nm pour $I = 2.34 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($U_p = 2.32$ eV et $\gamma = 1.34$). (c) Dans l' α -pinène ($I_p = 8.07$ eV) à $I = 1.6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($U_p = 1.03$ eV et $\gamma = 1.98$) Le PEELD est systématiquement normalisé par la PAD correspondante pixel par pixel et par S_3 . Les cercles externes délimitent les électrons dont l'énergie cinétique est inférieure à $10U_p$ et les cercles internes indiquent $2U_p$

3.3.6 Distribution 3D et plan de polarisation

L'ensemble des résultats présentés jusqu'ici montre des distributions projetées dans le plan de détection (y, z). Il est possible de mesurer la distribution tridimensionnelle par tomographie (voir les méthodes 1). La procédure décrite en début de chapitre pour mesurer le PEELD est

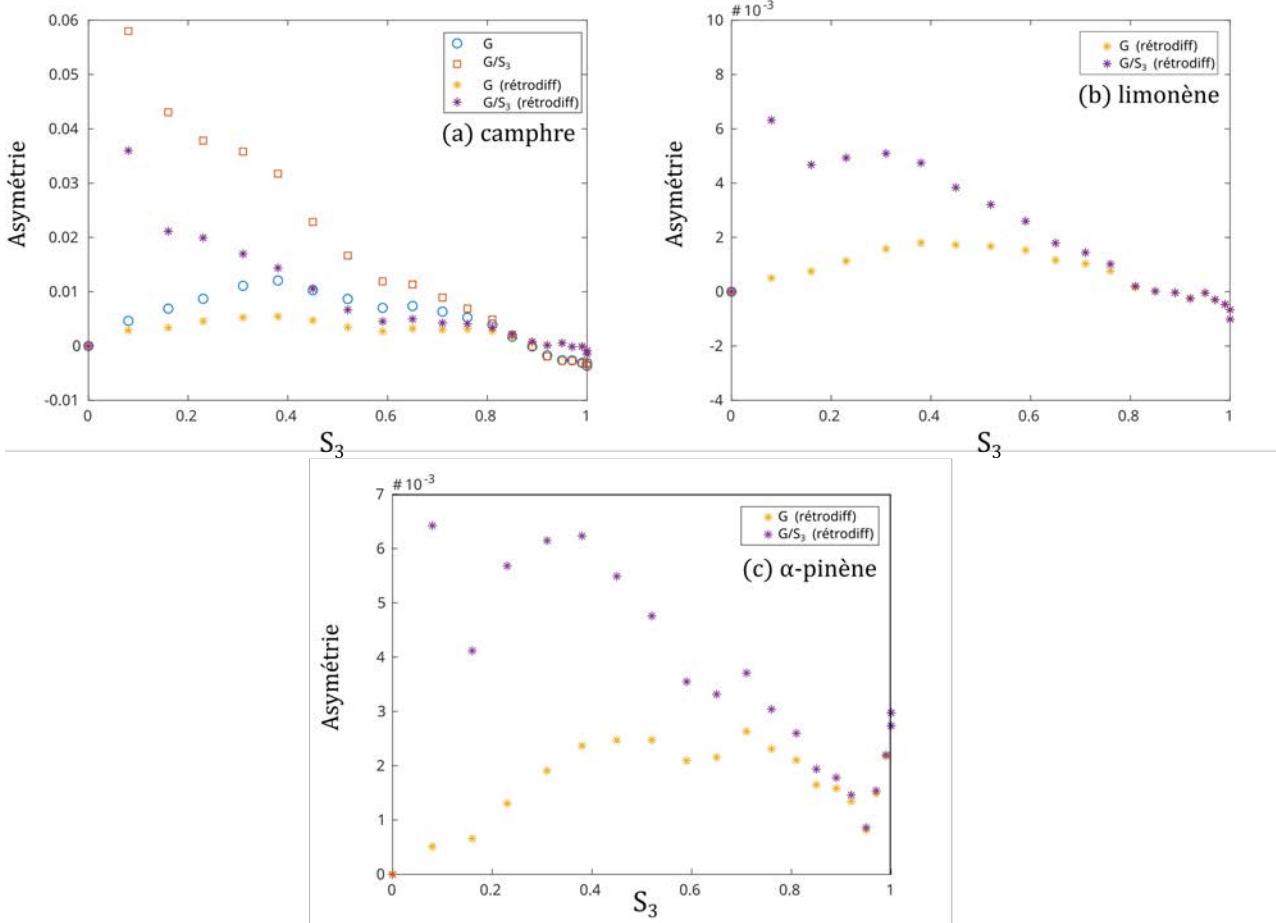


FIGURE 3.18 – Évolution du PEELD intégré/moyenné en fonction de la quantité de photons polarisés circulairement S_3 dans la fenchone : $G = 4(F-B)/(F+B)$ avec F et B respectivement le signal d'électrons intégré sur l'hémisphère avant et arrière. G définit la fonction d'asymétrie intégrée sur l'ensemble des énergies de photoélectrons entre $2U_p$ et $10U_p$ (jaune). G est également normalisée par S_3 (violet). Ces courbes permettent seulement d'obtenir la tendance de l'évolution du PEELD et non la valeur du PEELD en fonction de l'ellipticité. On rappelle que ces données sont moyennées sur la moitié du détecteur et sont donc intégrées en angle d'émission et en énergie. Le signal asymétrique de photoélectrons rétroréfléchis ne couvre pas systématiquement une grande partie du détecteur. Nous moyennons donc beaucoup de bruit pouvant affecter la valeur de l'asymétrie. Les courbes bleue et orange prennent également en compte les électrons moins énergétiques ($E_{kin} < U_p$).

répétée pour 10 orientations de la lame quart d'onde, séparées de 10° . Ceci nous permet de mesurer 20 projections de la distribution 3D, puisque chaque mesure PEELD comporte deux séries de projections selon deux axes orthogonaux comme illustré sur la Figure 3.8(c). On analyse ensuite les données par transformée de Radon inverse, pour reconstruire la distribution 3D à partir de ces projections.

La Figure 3.19 montre des coupes de la PAD et du PEELD 3D enregistrés dans la fenchone (différence d'enantiomères) à une intensité du champ électrique $I=3.6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 1.09$ et $U_p = 3.57 \text{ eV}$). Ces coupes sont réalisées dans le plan du VMI (y, z) et dans le plan de polarisation (y, x) pour différents ellipticités ($S_3 = 0.23, 0.45, 0.76, 1$).

On se concentre principalement sur les coupes dans le plan de polarisation. On observe le signal de photoélectrons rétroréfléchis toujours piqué suivant y -grand axe du champ elliptique, présentant une forte réponse dans le PEELD pour les faibles S_3 . À $S_3=1$, en polarisation cir-

PAD
PEELD
PEELD

$0 < S_3 < 1$

$S_3 = 1$

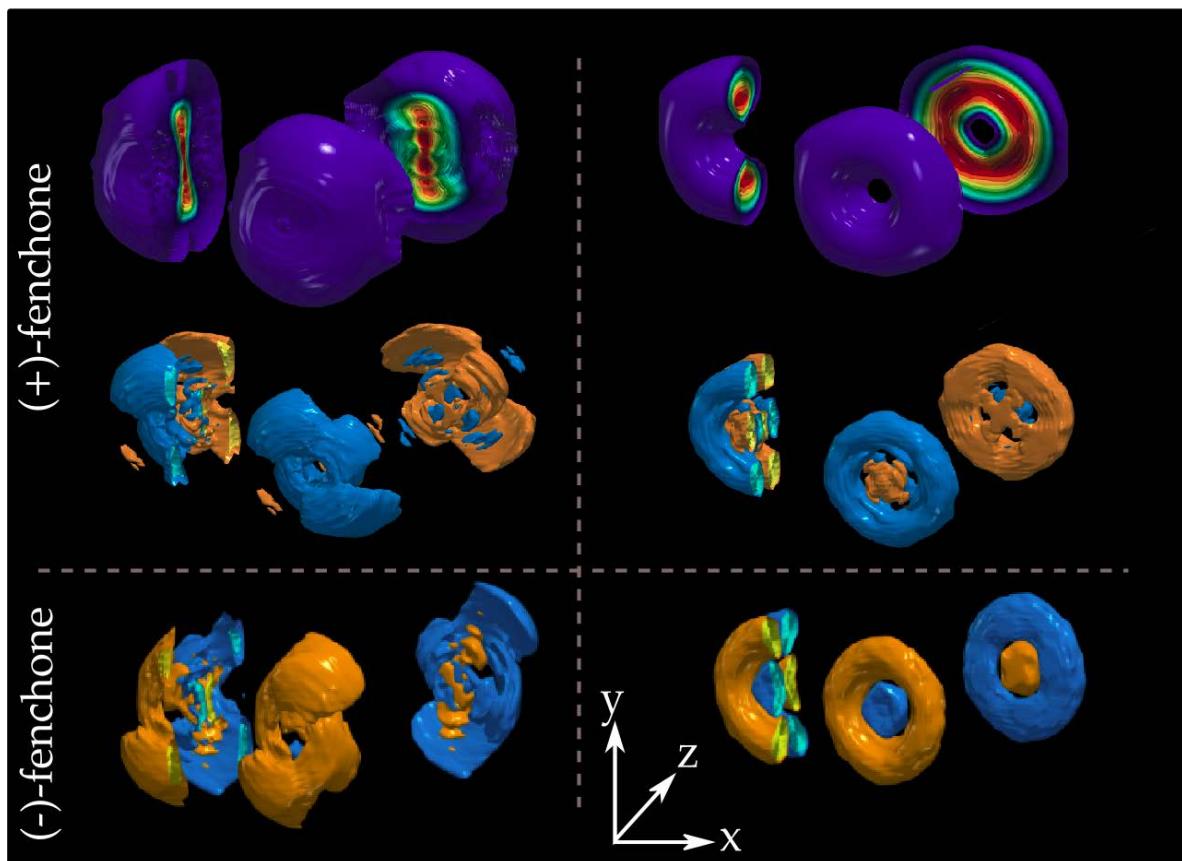


FIGURE 3.19 – Reconstruction tomographique 3D de la PAD et du PEELD dans les deux énantiomères de la fenchone à $I = 3.6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($\gamma = 1.09$ et $U_p = 3.57 \text{ eV}$). Cas elliptique avec S_3 intermédiaire et cas circulaire $S_3=1$. On rappelle (x,y) le plan de polarisation, (y,z) le plan du VMI avec z la direction de propagation du laser et x l'axe du temps de vol du VMI qui est intégré.

culaire, la PAD est également annulaire dans le plan de polarisation reflétant bien le caractère de l'ionisation en champ fort pour cet état de polarisation.

En regardant uniquement le PEELD dans le plan de polarisation pour l'ellipticité intermédiaire, on remarque qu'il n'y a pas de structure particulière au niveau des électrons rétrodiffusés (enveloppe externe). En revanche, en plus d'être de signe opposé entre les deux énantiomères, cette enveloppe semble présenter une rotation globale ou torsion dans des sens opposés pour les structures de signes opposés. Cet effet s'accompagne également d'une légère vorticité dans la PAD dans le plan de polarisation lorsque la polarisation est elliptique. De plus, dans la zone d'énergie $< 2U_p$ (partie interne de l'asymétrie, on observe quelques structures de signes opposés et suivant également la rotation de la PAD. Ces structures apparaissant dans la zone de coexistence des électrons directs et des électrons rétrodiffusés peu énergétiques pourraient provenir de leurs interférences qu'il serait intéressant de regarder plus en détails.

3.4 Conclusion et perspectives

Nous avons donc montré ici les premières mesures de dichroïsme elliptique de photoélectrons rétrodiffusés dans un régime de champ fort. Cette asymétrie de photoélectrons est particuliè-

ment forte, proche de 10% en polarisation elliptique quasi-linéaire ($S_3=0.2$) comparé à 1% de PECD dans le cas de la fenchone. Le PEELD de photoélectrons rétrodiffusés existe dans chacune des molécules chirales étudiées soient la fenchone, le limonène, le camphre et l' α -pinène. Il s'exprime différemment pour chacune de ces molécules par des amplitudes de l'asymétrie plus ou moins forte, un motif plus ou moins structuré et même des changements de signe dans le cas de l' α -pinène.

Cette étude à ellipticité variable permet de concilier champ électrique chiral et rétrodiffusion des électrons. Bien que notre motivation principale était l'étude du dichroïsme de photoélectrons rétrodiffusés uniquement, ce schéma permet également d'accéder aux interférences entre électrons directs et rétrodiffusés dans la régions d'énergie cinétique $< 2U_p$ qui est actuellement en cours d'analyse. Cette région ne semble à priori pas montrer de spécificité dans le plan de détection du VMI. Cependant, on observe une torsion ou vortex dans le PEELD dans le plan de polarisation. Ce vortex a été observé auparavant par [Comby et al., 2018] dans les distributions du PEELD 3D obtenues dans un COLTRIMS ainsi que dans les reconstructions tomographiques par VMI, tout deux dans un régime d'ionisation multiphotonique. Ce motif est présenté dans la Figure 3.20 dans les deux énantiomères de la fenchone (a-b). On remarque que le vortex a un signe et une orientation opposés dans ces deux énantiomères décrivant un 'S' dans le cas de la (-)-fenchone et plutôt un 'Z' dans le cas de la (+)-fenchone. En faisant la différence énantiomérique (c) ou la somme (d), le signal asymétrique ne s'annule pas mais la vorticité disparaît : le signal se symétrise. Ainsi, pour étudier ce phénomène, il faut mesurer la réponse de chaque énantiomère et non plus leur différence.

Or, on se rappelle cependant que notre spectromètre VMI présente quelques artefacts d'imagerie que l'on annule en étudiant la différence énantiomérique. Ces artefacts restent présents malgré les améliorations apportées. Pour pouvoir poursuivre ces études et être certain qu'aucun artefact ne joue de rôle ici, il est prévu de changer la configuration du spectromètre VMI afin d'optimiser l'imagerie et de s'affranchir de ces artefacts. La nouvelle configuration du spectromètre est actuellement en cours de réflexion, incorporant plus d'électrodes ainsi qu'une forme sphérique pour l'électrode de focalisation.

La correction de l'imagerie permettant de mesurer un PEELD fiable à partir d'un seul énantiomère permettrait également d'effectuer une étude systématique du PEELD des électrons rétrodiffusés avec des nouvelles molécules chirales dont nous ne possédons qu'un seul énantiomère et ainsi étudier l'universalité de cet effet.

Par la suite, il serait intéressant de regarder ce PEELD sondé par différents schémas de polarisation plus riches combinant également chiralité du champ électrique et rétrodiffusion/ des électrons. Un exemple de champ nous intéressant est le champ bichromatique orthogonal montré en Figure 3.4 qui est au coeur du chapitre suivant.

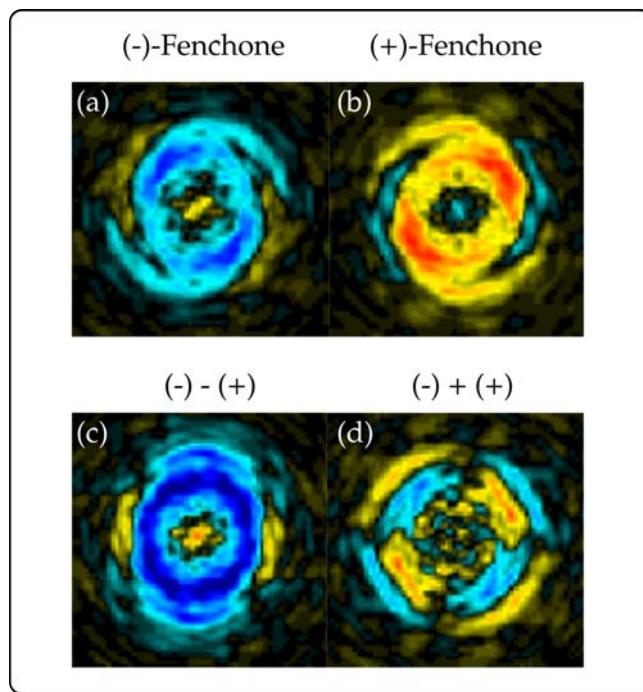


FIGURE 3.20 – Vortex dans le PEELD de la fenchone : observation du vortex dans le plan de polarisation pour les photoélectrons d'énergie cinétique $< 2U_p$ (interférences d'électrons directs et rétrodiffusés). (a) Vortex dans la (-)-fenchone obtenu par différence des deux hélicités pour une polarisation elliptique. (b) Vortex dans la (+)-fenchone. (c) Différence de (a) et (b). (c) Somme de (a) et (b).

Chapitre 4

L'ESCARGOT et l'expression de la chiralité instantanée en champ fort

Contexte des travaux et contributions : Les résultats que je présente dans ce chapitre sont le fruit de plusieurs années d'expériences, de calculs et de discussions fructueuses au sein du CELIA en collaboration avec le Weizmann Institute. C'est d'ailleurs pourquoi ce chapitre est particulièrement long. Ces travaux expérimentaux entièrement réalisés au CELIA ont eu lieu lors de plusieurs campagnes où nous avons pu accueillir Shaked Rozen, Ayelet Uzan et Nirit Dudovich. La première partie des résultats est issue d'une campagne expérimentale de 2017 (avant le début de ma thèse) à laquelle je n'ai évidemment pas participé. La deuxième partie s'est divisée en deux campagnes expérimentales au début de ma thèse où j'ai été plus impliquée expérimentalement bien que je n'étais pas un des contributeurs principaux (Antoine Comby, Etienne Bloch, Shaked Rozen). Mon implication principale s'est d'abord axée autour de la diffusion de ces résultats en particulier lors de conférences, congrès et écoles d'été. Dans un second temps, pour la deuxième campagne expérimentale, j'ai pu étudier et développer une stabilisation active sub-femtoseconde du délai dans l'interféromètre nécessaire pour les acquisitions dans le COLTRIMS. Les trois sessions expérimentales étalées dans le temps ont permis de constituer un ensemble de résultats complémentaires, accompagnés d'un effort théorique conséquent de Sylvain Larroque, Bernard Pons et Baptiste Fabre. Cet effort long et sur tous les fronts me permet aujourd'hui de raconter une histoire complète et globale en introduisant de nouvelles techniques et observables applicables dans les systèmes chiraux.

4.1 État de l'art et motivations	125
4.1.1 Relation entre le champ électrique et la distribution d'électrons en champ fort	125
4.1.2 Champs structurés usuels	126
4.1.3 Comment caractériser ces champs structurés ?	130
4.2 Champs OTC et asymétrie de photoélectrons	135
4.2.1 Champs à deux couleurs de polarisations orthogonales : OTC	135
4.3 Les premiers pas de l'ESCARGOT	138
4.3.1 Études préliminaires dans le cadre d'ionisation à 1 et 2 photons	138
4.3.2 Théorie pour les régimes multiphotoniques et de champ fort	139
4.3.3 Analyse des données expérimentales	142

4.3.4	Résultat expérimentaux	145
4.3.5	Cas du mélange racémique	146
4.3.6	Interprétation semi-classique dans le régime de champ fort	147
4.4	Perspectives d'applications de l'ESCARGOT	151
4.5	Attoclock chiral et asymétrie sous la barrière	153
4.5.1	Le principe de l'horloge attoseconde : l' <i>attoclock</i>	153
4.5.2	Utilisation et propriétés de l'attoclock	155
4.5.3	Vers un attoclock chiral	158
4.5.4	Mesures expérimentales	159
4.5.5	Calculs d'attoclock chiral	164
4.6	Interférométrie et ESCARGOT 3D	168
4.6.1	Régime d'acquisition du COLTRIMS	169
4.6.2	Interféromètre et stabilisation	170
4.6.3	Suite et détermination de la phase et de l'amplitude imprimée sous la barrière	177
4.6.4	Conclusion et perspectives	180

4.1 État de l'art et motivations

Depuis les premières expériences de PECD [Böwering et al., 2001], nous pouvons dire que le PECD a été étudié de manière extensive, dans les régimes d'ionisation à un photon ou multiphotonique. À l'origine toutes les expériences de PECD étaient réalisées en polarisation circulaire puisque dans l'ionisation à un photon, le PECD évolue linéairement avec S_3 et maximise donc en polarisation circulaire. Nous avons vu depuis [Comby et al., 2018] et dans le chapitre 2 que dans le cas de l'ionisation multiphotonique, cette linéarité du PECD avec S_3 pouvait se perdre à cause des effets d'anisotropie d'excitation liés à l'excitation de résonances avant l'ionisation. Dans le chapitre précédent, nous avons abordé les raisons pour lesquelles les études de PECD en champ fort ne paraissaient au départ pas attractives et donc peu développées. Nous avons également montré que ce régime pouvait être très intéressant, et notamment que la manipulation de l'état de polarisation permettait de contrôler les trajectoires électroniques dans l'ionisation.

4.1.1 Relation entre le champ électrique et la distribution d'électrons en champ fort

Ici, nous poursuivons notre investigation du signal chiral de photoélectrons en régime de champ fort mais nous allons encore plus loin en utilisant des champs de plus en plus complexes. Dans le domaine des champs forts, on comprend rapidement que des champs électriques plus élaborés, à plusieurs couleurs notamment, présentent un intérêt particulier. En effet, comme introduit dans le chapitre précédent, la dynamique des électrons ionisés y est contrôlée par les propriétés du champ électrique. L'approximation du champ fort introduite précédemment et souvent utilisée et légitime dans ce régime, considère que le potentiel ionique n'a pas d'influence sur l'électron libéré dans le continuum après le passage tunnel et que l'électron est soumis uniquement au champ électrique \vec{E} . Dans ce cas, la dynamique électronique est régie par

$$m \vec{a} = d\vec{p}/dt = q \vec{E} \quad (4.1)$$

avec $\vec{p} = m \vec{v}$, $m=1$ et $q=-1$, respectivement la masse et la charge de l'électron (en u.a.). En intégrant entre l'instant d'ionisation t_0 et t :

$$\begin{aligned} \vec{p}(t) - \vec{p}(t_0) &= - \int_{t_0}^t \vec{E} dt \\ \text{or } \vec{E} &= -\partial \vec{A}/\partial t \implies \vec{p}(t) = \vec{p}(t_0) + [\vec{A}(t) - \vec{A}(t_0)] \end{aligned} \quad (4.2)$$

avec \vec{A} , le potentiel vecteur. En considérant que l'électron naît dans le continuum avec une vitesse nulle à la sortie du tunnel ($\vec{p}(t_0) = 0$), on peut connaître la quantité de mouvement asymptotique des électrons une fois que l'impulsion laser n'interagit plus et que l'électron ne sent plus le champ laser (à $t_f \rightarrow \infty$ tel que $\vec{A}(t_f) = 0$) :

$$\vec{p}(t_f) = -\vec{A}(t_0) \quad (4.3)$$

Dans le régime de champ fort, la quantité de mouvement final des photoélectrons est donc donné par le potentiel vecteur à l'instant d'ionisation. De ce fait, le contrôle et la structuration des champs électriques sont des outils puissants permettant d'une part la mesure et d'autre part le contrôle de processus par champ fort sur des échelles de temps de quelques centaines d'attosecondes. Ils sont fréquemment utilisés pour le contrôle sub-cycle des dynamiques électroniques, donnant accès aux propriétés temporelles et structurelles des paquets d'ondes électroniques dans les atomes et molécules lors de processus d'ionisation tunnel, de génération d'harmonique d'ordre élevé ou de recollision ... [Kitzler and Lezius, 2005, Shafir et al., 2009, Shafir et al., 2012, Zhang et al., 2014, Richter et al., 2015, Ferré et al., 2016, Würzler et al., 2018, Neufeld and Cohen, 2018, Baykusheva and Wörner, 2018].

4.1.2 Champs structurés usuels

Dans les chapitres précédents, nous avons centré nos études sur des polarisations simples à une couleur que l'on contrôlait par la rotation d'une lame d'onde, donnant des polarisations linéaire, elliptique et circulaire (Figure 4.1 - PEELD).

4.1.2.1 Les champs bilinéaires OTC

En combinant deux couleurs de polarisation simple mais bien choisies, on peut créer une multitude de profils de champ électrique varié. Les combinaisons de champs bichromatiques les plus simples et les plus souvent utilisés sont présentés en Figure 4.1. Dans un premier temps, on peut citer les champs OTC pour *Orthogonal Two Colors* constitués de deux couleurs, généralement le fondamental et sa seconde harmonique, polarisés linéairement et orthogonalement l'une par rapport à l'autre. Le champ électrique résultant de la superposition spatiale et temporelle de ces deux couleurs peut décrire une forme de "C" au cours de sa période optique (celle du fondamental) lorsque les deux couleurs sont en phase. En jouant avec le délai entre ces deux polarisations, des formes plus exotiques apparaissent telles qu'un "8" (voir Figure 4.1 - OTC). Ce type de champ est particulièrement intéressant car il maximise à chaque demi-cycle et ramène les électrons à proximité de l'ion parent entre ces deux maxima avec un angle différent de l'angle de départ des électrons.

Un exemple d'utilisation de ces champs OTC est la reconstruction tomographique d'orbitales atomiques et moléculaires ne pouvant être alignées aisément dans le référentiel du laboratoire. En effet, la reconstruction d'orbitales moléculaires dans des systèmes simples à aligner est effectuée en étudiant la recollision des électrons libérés par ionisation tunnel. Le spectre harmonique résultant de la recollision est la projection de l'état fondamental de la molécule [Itatani et al., 2004]. Ce type de mesure est à l'origine étudié lorsque le champ est en polarisation linéaire pour maximiser la recollision. En variant l'orientation de la molécule, l'angle entre l'orientation de l'orbitale de départ de l'électron et la recollision dictée par le champ électrique est scanné. Le

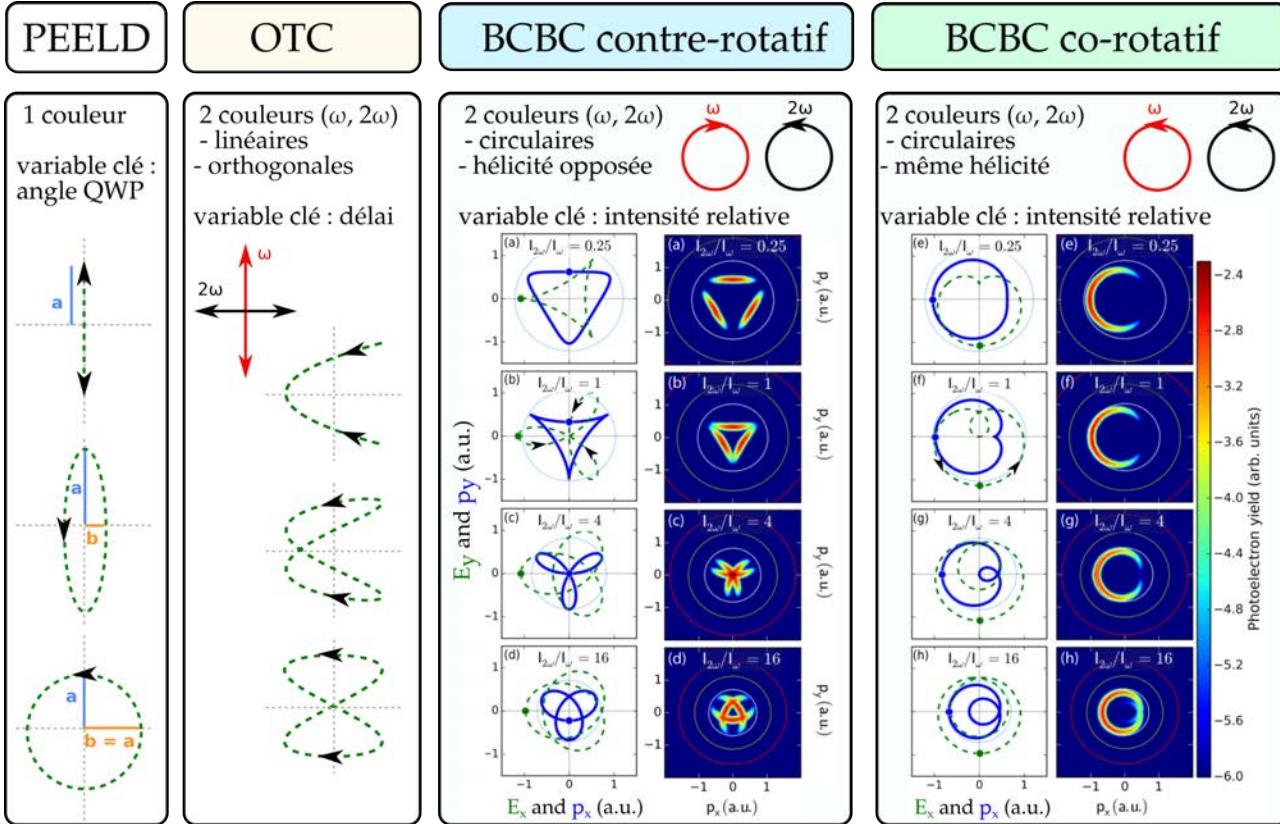


FIGURE 4.1 – Exemple de champs électriques structurés standards à deux couleurs. Le profil temporel du champ décrit dans le plan de polarisation est présenté en vert et les flèches indiquent le sens de rotation.

La colonne du PEELD est en guise de référence de polarisations simples obtenues à une couleur. Les grandeurs **a** et **b** représentent respectivement le grand axe et petit axe de l'ellipse.

La colonne OTC (*Orthogonal Two Colors*) présente les champs à deux couleurs orthogonales. Les trois profils sont obtenus pour des délais (phase) entre les deux couleurs différents. Le sens de rotation varie au cours du cycle.

Les données des champs BCBC (*Bi-Circulaire Bi-Chromatique* contre-rotatif sont tirées de [Mancuso et al., 2016]. Les hélicités des deux couleurs sont opposées. Profils du champ (vert) et impulsion asymptotique des électrons (bleu) calculés par un modèle TSCT *Two Step Classical trajectory* $\vec{p}(t_f) = -\vec{A}(t_0)$. Les différents champs sont pour différentes intensités relatives de deux couleurs. On montre également les distributions de photoélectrons directs calculées dans le plan de polarisation à partir du taux d'ionisation tunnel.

Idem pour les champs BCBC co-rotatifs. Les cercles représentent $2, 5$ et $10 U_p$. Cette distribution ne caractérise que les électrons directs, l'idée étant d'identifier les combinaisons produisant des trajectoires repassant proches de l'ion parent (0.05 nm) favorisant la rediffusion.

spectre harmonique enregistré pour plusieurs orientations moléculaires constitue un ensemble de projections de l'orbitale moléculaire d'où l'électron est émis par ionisation tunnel. Une simple reconstruction tomographique à partir de ces projections donne accès à l'orbitale moléculaire.

Cependant, cette méthode n'est adaptée que pour les orbitales moléculaires simples (dans le cas de N_2 étudié) facilement alignables et se trouve donc rapidement limitée dans le cas de molécules polyatomiques que l'on ne peut aligner ou dans le cas d'orbitales plus complexes ou dégénérées. [Shafir et al., 2009] proposent de contourner ces limites en manipulant les trajectoires électroniques 2D avant recollision grâce à l'ajout d'une seconde harmonique faible et polarisée orthogonalement au champ fondamental. En jouant sur le délai entre les deux couleurs,

l’angle de recollision est scanné dans le référentiel défini lorsque l’ionisation tunnel sélectionne une orbitale moléculaire. Une reconstruction tomographique est possible en établissant le lien entre cet angle et le rapport entre les signaux d’harmoniques générées dans l’XUV paires et impaires. Par la suite ce type de schéma à deux couleurs orthogonales est appliqué pour mesurer l’instant auquel un électron s’échappe de la barrière tunnel, en contrôlant l’instant d’initiation de l’ionisation [Shafir et al., 2012] grâce au déplacement latéral de l’électron par l’action de la seconde harmonique. Cette technique s’est avérée extrêmement sensible et a permis de déceler des délais de l’ordre de 40 as entre différentes orbitales moléculaires (HOMO and HOMO-2 dans le CO₂).

4.1.2.2 Les champs bicirculaires BCBC

Une autre combinaison assez standard aujourd’hui, intensivement étudiée par [Mancuso et al., 2016], est formée de deux couleurs polarisées circulairement et est référencée sous le nom de champs BCBC pour *Bi-Circulaire Bi-Chromatique*. Ces champs BCBC se distinguent en deux types : co-rotatif lorsque les deux polarisations tournent dans le même sens (même hélicité) et contre-rotatif quand elles tournent en sens opposé. Dans cette étude, Mancuso et al. varient les paramètres d’intensité relative $I_{2\omega}/I_\omega$ et d’hélicité des champs BCBC afin de trouver les conditions maximisant la rediffusion des électrons. Leur objectif final est l’optimisation de la génération d’harmoniques d’ordre élevé (GHOE) polarisées circulairement ou de la rétrodiffusion des électrons.

L’étude de ce type de champ présente un intérêt particulier compte tenu de la difficulté de produire un rayonnement XUV circulaire. En effet, la rediffusion induisant la GHOE est inefficace voir impossible quand elle est induite par un champ à une couleur polarisée circulairement comme nous l’avons vu au chapitre 3. Sous certaines conditions, la GHOE polarisée quasi-circulairement peut avoir lieu en utilisant une impulsions laser de polarisation elliptique dans des cas très particuliers où des résonances sont impliquées, comme dans le cas de molécules polyatomiques comme le SF₆. Au contraire, quel que soit le système, les champs BCBC contre-rotatifs permettent de générer des impulsions XUV polarisées circulairement sur une large gamme spectrale. Toutefois une structure singulière apparaît : les harmoniques consécutives ont des hélicités opposées, ce qui peut être un fort handicap pour certains protocoles expérimentaux.

La Figure 4.1 - BCBC montre quelques profils de champ électrique BCBC (en vert). On voit que l’impulsion finale des électrons (opposée du potentiel vecteur en $-\vec{A}(t_0)$ et indiquée par les courbes bleues) est fortement modulée au cours du cycle optique (soit pour différent t_0 instant d’ionisation dans le cycle optique). Ces impulsions $\vec{p}(t_f)$ ont été calculées par Mancuso et al. à partir d’un simple modèle de trajectoires classiques dans l’approximation du champ fort réalisé. Sont également représentés les distributions angulaires de photoélectrons associées. Pour obtenir ces distributions, une première étape consiste à calculer la probabilité d’ionisation tunnel des électrons à tout instant du cycle. Ces probabilités sont obtenues par le taux ADK [Ammosov

and Krainov, 1986] qui évolue non linéairement avec l'amplitude du champ électrique E_0 :

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{-\frac{2(2I_p)^{3/2}}{3|E_0|}} \quad (4.4)$$

La forte décroissance du taux d'ionisation tunnel avec le potentiel d'ionisation **favorise** ce processus pour les orbitales les moins liées.

Les trajectoires des électrons de la Figure 4.1 sont alors calculées de manière classique, fournissant les distributions bidimensionnelles représentées. Dans tous les cas traités, on remarque une forte correspondance entre la forme des distributions et la forme des $-\vec{A}(t_0)$ en courbes bleues, représentant l'impulsion finale de l'électron déduite de l'approximation du champ fort, et déterminée par le potentiel vecteur du laser. Manipuler le profil du champ laser permet donc de manipuler directement la distribution de photoélectrons. Toute déviation de ces images peut être ainsi assignée directement au potentiel moléculaire.

Les champs BCBC contre-rotatifs : Dans le cas contre-rotatif, le profil temporel du champ varie beaucoup en fonction de l'intensité relative des deux couleurs (voir Figure 4.1). En variant le rapport d'intensité, on produit des profils de champ présentant trois maxima au cours du cycle. Ces champs décrivent des formes de triangle ou bien de trèfle au cours d'un cycle optique. Pour le cas particulier $I_{2\omega}/I_\omega = 4$, le potentiel vecteur (bleu) repasse par 0 entre chaque maximum. Ceci indique que la rediffusion des électrons par l'ion parent, si elle est présente, a lieu trois fois au cours d'un cycle optique. Ce type de champ présente de grands avantages :

- Séparation des angles du processus tunnel et du processus de rediffusion vers le cœur ionique permet de sonder et imager les orbitales moléculaires comme vu dans le cas OTC mais cette fois à une échelle temporelle inférieure au tiers du cycle optique.
- La production efficace d'harmoniques circulaires présente un intérêt particulier pour le domaine de la chiralité pouvant s'étendre plus largement au domaine XUV [Harada et al., 2018, Baykusheva and Wörner, 2018].
- En maximisant la probabilité de rétrodiffusion des électrons tout en conservant un mouvement circulaire de ces derniers. Il est donc probable que ce type de champ soit très intéressant pour approfondir l'étude du PECD des électrons rétrodiffusés initiée au chapitre précédent.

Les champs BCBC co-rotatifs : Ces champs présentent eux aussi un profil temporel variant avec l'intensité relative des deux couleurs (voir Figure 4.1). Ce type de champ décrit une polarisation quasi-circulaire avec une amplitude présentant un unique maxima au cours du cycle. Cette propriété rend ces champs très utiles dans les expériences de type

horloge attoseconde ou *attoclock* permettant de mesurer des délais d'ionisation. La section 4.5 présentera le principe de ces mesures *attoclock* et leur application et sensibilité à la chiralité. En revanche, ces champs sont relativement peu adaptés à l'étude de la rediffusion des électrons.

Il est intéressant de noter la grande différence de forme et de symétries des distributions électroniques dans les cas co-rotatifs et contre-rotatif pour des intensités relatives identiques.

L'avènement de ces champs bichromatiques structurés est donc une percée majeure pour l'étude des structures et dynamiques moléculaires à l'échelle sub-fs.

4.1.3 Comment caractériser ces champs structurés ?

4.1.3.1 Ellipticité et hélicité

Un champ électrique est un grandeur vectorielle dont le profil correspond à la forme décrite par la pointe de ce vecteur au cours du temps. Dans le cas des champs standards à une couleur, l'état de polarisation d'un champ électrique est communément associée aux deux grandeurs suivantes :

1. **L'ellipticité** ϵ qui est définie comme le rapport du petit axe **b** sur le grand axe **a** de l'ellipse du profil du champ, paramètres définis dans la Figure 4.1-PEELD. L'ellipticité est donc une grandeur sans unité dont les valeurs sont comprises entre 0 et 1 avec pour cas limites la polarisation linéaire ($\epsilon = \text{b}/\text{a} = 0$) quand l'un des axes est nul et la polarisation circulaire ($\epsilon = 1$) quand ces deux axes sont égaux.
2. **L'hélicité** qui représente le sens de rotation du champ électrique au cours de la période. On parle souvent de polarisation gauche et droite avec pour convention gauche quand le vecteur du champ tourne dans le sens anti-horaire, caractérisé par une hélicité '+' (et un $S_3 < 0$), et droite dans le cas horaire caractérisé par une hélicité '-' (et un $S_3 > 0$). Ici, horaire et anti-horaire sont définis du point de vue de la cible vers laquelle se propage le champ.

Ces grandeurs sont définies à l'échelle de temps d'un cycle optique puisqu'il nous faut connaître l'évolution du vecteur du champ dans le temps et les valeurs extrêmes qu'il prendra, le minimum étant lié au petit axe de l'ellipse et le maximum au grand axe.

Cependant, une simple observation des profils de champs structurés introduits en Figure 4.1 permet de voir la difficulté à définir ces deux grandeurs et caractériser le champ : (i) certains champs présentent des hélicités opposées au sein même de leur cycle optique (cas du "8" qui tourne dans le sens anti-horaire dans la boucle du haut et tourne dans le sens horaire dans la boucle du bas) et (ii) définir un grand axe et un petit axe de ces champs n'est clairement pas une approche pertinente.

4.1.3.2 Notions de chiralité optique instantanée

Pour pouvoir tout de même caractériser de manière quantitative des champs de plus en plus complexes, la notion d'ellipticité instantanée fut introduite par [Boge et al., 2014] comme suit :

$$\epsilon(t) = \tan \left[\frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{2E_x(t)E_y(t)\sin(\phi_{xy})}{E_x^2(t) + E_y^2(t)} \right) \right] \quad (4.5)$$

où **x** et **y** définissent le plan de polarisation et ϕ_{xy} la phase relative entre les composantes E_x et E_y du champ. Cette ellipticité instantanée représente l'évolution temporelle de l'état de polarisation du champ. Expérimentalement, le développement de la métrologie attoseconde a permis de mesurer ces évolutions temporelles ultrarapides du vecteur de champ électrique [Carpeggiani et al., 2017] pour des champs très compliqués par exemple où la notion de période optique n'est pas clairement définie (impulsion quasi mono-cycle) voir Figure 4.2(a).

Pour compléter la caractérisation d'un champ structuré, on peut introduire la quantité suivante :

$$CO = \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E} \cdot \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{B} \cdot \nabla \times \mathbf{B} \quad (4.6)$$

Cette quantité fut introduite en 1960 par [Lipkin, 1964] mais ne trouva d'interprétation physique qu'en 2010 où [Tang and Cohen, 2010] démontrent que cette quantité quantifie le degré de chiralité de n'importe quel profil de champ structuré spatialement. Cette quantité est dès lors appelée *Chiralité Optique* et sera utilisée notamment pour démontrer l'existence théorique puis expérimentale de champs superchiraux (soit supérieurs à la chiralité optique des champs circulaires) qui génèrent des réponses chirales géantes [Tang and Cohen, 2011].

En se concentrant sur l'aspect temporel de cette chiralité, soit (i) en négligeant la composante E_z du champ suivant **z** - direction de propagation, (ii) négligeant les dérivées transverses ∂_x et ∂_y et enfin (iii) en considérant que l'enveloppe de l'impulsion varie lentement suivant **z**, i.e. $\partial_z \sim \partial_t$, [Neufeld and Cohen, 2018] montrent que cette expression peut se réécrire sous la forme d'une quantité temporelle $IC(t)$ comme suit :

$$IC(t) = \frac{\epsilon_0}{2c_0} [E_y(t)\partial_t E_x(t) - E_x(t)\partial_t E_y(t)] + \frac{1}{2\mu_0 c_0} [B_y(t)\partial_t B_x(t) - B_x(t)\partial_t B_y(t)] \quad (4.7)$$

avec ϵ_0 , μ_0 et c_0 respectivement la permittivité du vide, perméabilité magnétique du vide et la vitesse de propagation de la lumière. $E_x(t)$ et $E_y(t)$ (respectivement $B_x(t)$ et $B_y(t)$) sont les composantes du champ électrique (magnétique) sur **x** et **y** dépendantes du temps t .

Ici nous nous intéressons spécifiquement au PECD décrit dans l'approximation dipolaire électrique dans lequel les effets du champ magnétique sont négligés. Ainsi cette équation se restreint uniquement à la partie concernant le champ électrique :

$$IC(t) = \frac{\epsilon_0}{2c_0} [E_y(t)\partial_t E_x(t) - E_x(t)\partial_t E_y(t)]$$

$$\text{En multipliant par : } \frac{E_x(t)^2 + E_y(t)^2}{E_x(t)^2 [1 + (E_x(t)/E_y(t))^2]} \quad (4.8)$$

et sachant : $\partial_t \arctan(u) = \frac{\partial_t u}{1 + u^2}$ avec $u = E_y(t)/E_x(t)$ on obtient :

$$IC(t) = \frac{\epsilon_0}{2c_0} |\vec{E}|^2 \partial_t \arctan \left(\frac{E_y(t)}{E_x(t)} \right)$$

Ainsi la chiralité instantanée $IC(t)$ décrit l'évolution temporelle de l'angle $\hat{\alpha}(t) = \arctan \left(\frac{E_y(t)}{E_x(t)} \right)$ balayé par le vecteur \vec{E} du champ électrique (voir Figure 4.2(b)). Par la suite, on utilisera les conventions suivantes : la valeur de chiralité instantanée est normalisée par sa valeur pour une polarisation circulaire droite. Ainsi, pour une polarisation qui tournerait dans le sens horaire (du point de vue de l'observateur), la chiralité instantanée est positive $IC>0$ et $IC=1$ quand la polarisation est circulaire droite. De même $IC = -1$ pour une polarisation circulaire gauche (sens anti-horaire). Cette convention de normalisation (qui utilise $-\hat{\alpha}(t)$ et non $\hat{\alpha}(t)$) a le mérite de garder la même convention de signe que le paramètre S_3 utilisé dans le PEELD.

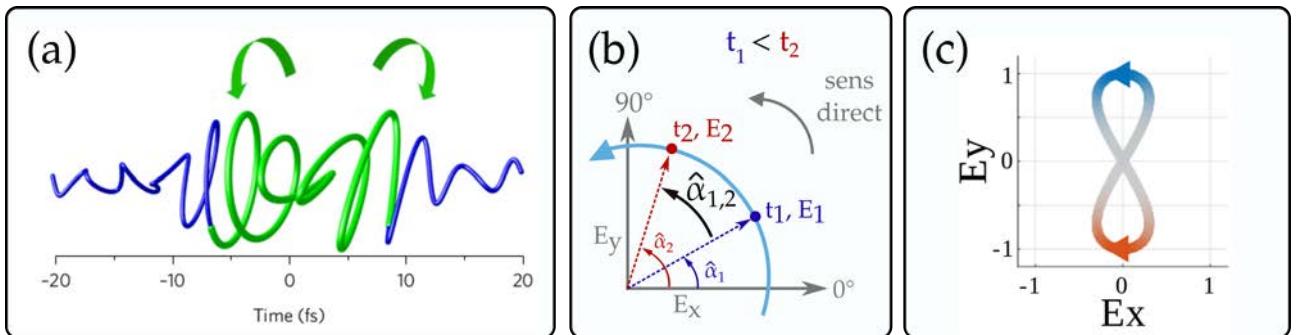


FIGURE 4.2 – Représentation 2D de champs structurés. (a) Reconstruction de l'évolution temporelle fs d'un champ 2D [Carpeggiani et al., 2017]. (b) Évolution du champ électrique entre les instants t_1 et t_2 pour une polarisation circulaire gauche. Représentation du balayage angulaire $\hat{\alpha}_{1,2}$ du champ électrique avec $\hat{\alpha}_1$, l'angle du vecteur au temps t_1 et $\hat{\alpha}_2$, l'angle du vecteur au temps t_2 . (c) Champ OTC en forme de "8". La couleur encode le sens de rotation ou signe de la chiralité instantanée ($IC(t)$) et l'intensité de la couleur encode l'amplitude de $IC(t)$ - rouge étant positif (sens horaire) et bleu négatif (sens anti-horaire).

4.1.3.3 Les questions soulevées

Contrairement à l'hélicité et l'ellipticité discutées plus haut, la chiralité optique instantanée est donc une grandeur qui peut être déterminée localement. Ainsi, des champs qui auraient une chiralité globale ou moyennée sur cycle nulle, peuvent tout à fait être chiraux à des échelles de temps inférieures au cycle optique.

Dans le cas par exemple du champ en "8" en Figure 4.2(c), le champ tourne autant dans un sens que dans l'autre au cours du cycle : dans la boucle du haut, le champ tourne en sens

anti-horaire résultant en une chiralité instantanée négative et inversement, dans la boucle du bas où le champ tourne dans le sens opposé, la chiralité instantanée est positive. Le profil du champ étant symétrique haut/bas (on ne prend pas en compte le sens de rotation dans cette affirmation), si on regarde la chiralité globale moyennée à l'échelle du cycle, cette dernière est nulle car les composantes positives et négatives s'annulent complètement. En revanche, à une échelle de temps inférieure, par exemple à l'échelle d'un demi-cycle (boucle du haut uniquement), le champ présente une chiralité non nulle et négative que nous pouvons quantifier par le calcul de la chiralité instantanée $IC(t)$.

Utiliser ces champs structurés dont l'ellipticité et l'hélicité varient au cours du cycle optique en tant que sonde chirale pose deux questions :

1. En premier lieu, est-ce que les effets dichroïques sont sensibles à des variations sub-cycle ou est-ce que le dichroïsme résulte d'un effet moyen sur le temps ?

Par une expérience de pensée, nous pouvons déjà envisager différents scénarios présentés en Figure 4.3 pour un champ fort en forme de "8" utilisé pour photoioniser des molécules chirales (a).

- Si le dichroïsme de photoélectrons résulte d'un effet global, établi sur toute la durée d'un cycle optique alors l'asymétrie résultante est nulle puisque la chiralité globale du champ en "8" est nulle. On se retrouve dans le scénario (b) où aucune asymétrie chirale n'apparaît.
- Si au contraire, le dichroïsme peut s'établir à une échelle de temps inférieure au cycle optique alors il sera sensible à la chiralité instantanée du champ. Dans ce cas, on peut penser à plusieurs scénarios :
 - (i) En fonction de la chiralité du champ au moment de l'ionisation, on peut obtenir un asymétrie "standard" avant/arrière comme observée usuellement dans le PECD (c).
 - (ii) Le champ en "8" présente deux hélicités opposées en haut et en bas au cours du temps. C'est un peu comme si on avait une polarisation circulaire droite en haut suivie d'une polarisation circulaire gauche en bas. Dans ce cas, on obtiendrait une certaine asymétrie résultant de la boucle haute du champ et l'asymétrie opposée due à la boucle basse du champ. On peut donc s'attendre à ce que l'asymétrie de photoélectrons sur le détecteur présente une asymétrie avant/arrière en haut et l'exact opposé en bas. Ainsi l'asymétrie avant/arrière devient antisymétrique haut/bas (d).
 - (iii) Cette antisymétrie n'est possible que si les électrons ayant "senti" la polarisation droite et ceux ayant "senti" la polarisation gauche arrivent à des endroits différents du détecteur (séparation haute et basse entre autre). Autrement les contributions des deux hélicités se compensent et on se retrouve dans le cas (a)

où l'asymétrie résultante est nulle bien que les photoélectrons soient sensibles à la chiralité sub-cycle. Nous reviendrons sur une description quantitative du verbe "sentir" en fin de ce chapitre.

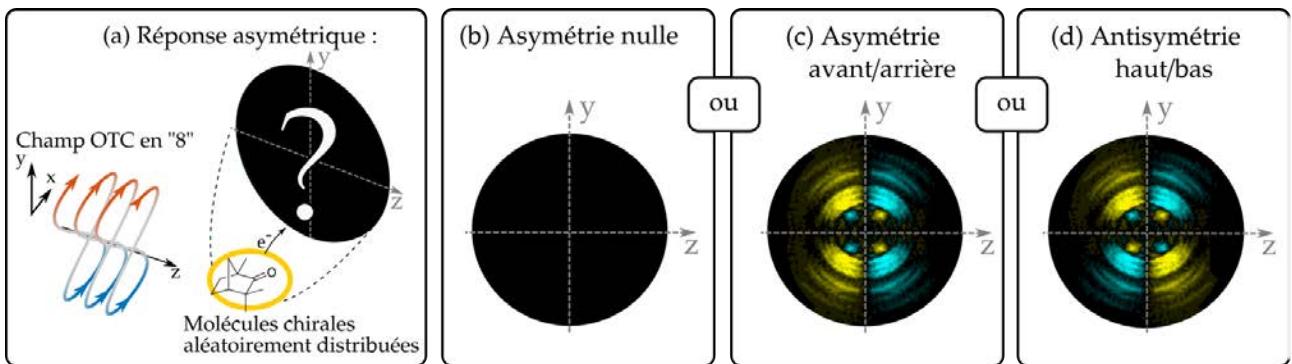


FIGURE 4.3 – Expérience de pensée sur les différents scénarios quant à l'asymétrie de photoélectrons résultant d'une ionisation par un champ OTC.

2. Dans le cas où une asymétrie de photoélectrons sub-cycle apparaît, il est légitime de se demander si on peut utiliser ces champs pour mesurer et contrôler des processus chiraux à l'échelle attoseconde ?

Pour répondre à ces questions, il est important de savoir manipuler la chiralité sub-cycle de ces champs et de trouver une observable y étant sensible.

4.2 Champs OTC et asymétrie de photoélectrons

4.2.1 Champs à deux couleurs de polarisations orthogonales : OTC

Disposant maintenant d'un outil décrivant la chiralité instantanée (sub-cycle) du champ électrique, nous pouvons présenter le champ utilisé suivant l'idée de nos collaborateurs du Weizmann Institute of Science en Israël. Le groupe de Nirit Dudovich utilise couramment les champs bichromatiques pour moduler les effets de champ fort de l'IR par sa seconde harmonique. Ici, l'équipe nous a proposé d'utiliser les champs OTC dans des expériences de dichroïsme de photoélectrons.

Ce champ est formé en synchronisant le champ électrique fondamental (1030 nm) et sa seconde harmonique (515nm), polarisés linéairement et orthogonalement l'un à l'autre. Ainsi le champ électrique total de périodicité de 3.43 fs s'exprime comme suit :

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)\mathbf{y} + rE_0 \cos(2\omega t + \phi)\mathbf{x} \quad (4.9)$$

où E_0 est l'amplitude du fondamental, r le rapport d'amplitude des deux composantes maintenu à 0.3 dans nos expériences, ω la fréquence du fondamental et ϕ le déphasage entre les deux couleurs, principale variable de l'expérience.

Le déphasage de ces deux composantes permet de créer une variété de profils temporels du champ oscillant entre une forme de "8" et une forme de "C" représentée en Figure 4.4.

- Une propriété remarquable de ces champs OTC est la symétrie haut/bas ($E_y > 0$ vs $E_y < 0$) de leur forme.
- Une seconde propriété attractive pour étudier une chiralité à l'échelle attoseconde en champ fort est l'opposition de la chiralité instantanée entre chaque demi-cycle, le bleu encodant une $IC < 0$ et le rouge une $IC > 0$.

Ces deux propriétés se manifestent systématiquement pour chaque valeur de phase relative ϕ . Deux phases relatives ϕ espacée de $\pm\pi$ (par exemple $\pi/2$ et $3\pi/2$) montrent un profil du champ identique mais une chiralité instantanée opposée en tout point. Ces deux profils déphasés de $\pm\pi$ vont être considérés comme des champs miroirs l'un de l'autre de la même façon qu'une polarisation circulaire droite est miroir d'une polarisation circulaire gauche.

Cette propriété est illustrée dans la partie 3D de la Figure 4.4 notamment pour le champ en "C" où la version 2D nous induit en erreur en pensant que la chiralité instantanée de ce champ est du même signe tout au long du cycle alors que la version 3D montre bien cette inversion de signe à chaque demi-cycle optique.

Cette variété de champs dont la forme dépend de la phase relative entre les deux couleurs présente donc des profils de chiralité instantanée différents. Le contrôle de la phase relative entre les deux couleurs est le paramètre clé pour contrôler la réponse chirale du système.

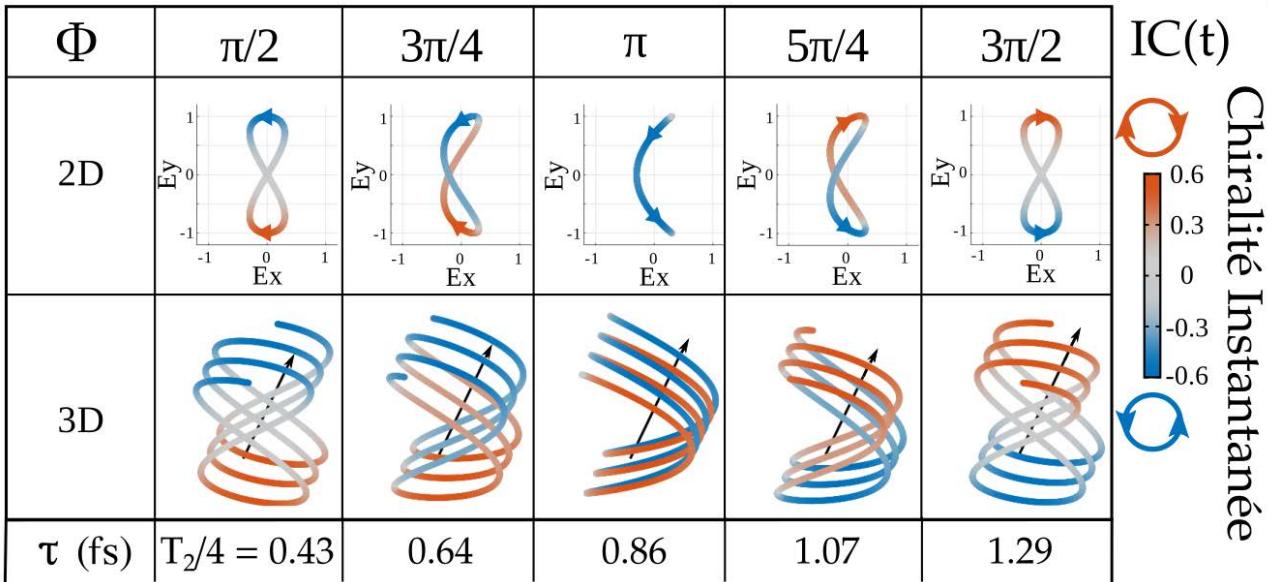


FIGURE 4.4 – Représentation 2D et 3D des formes décrites par le champ électrique OTC au cours de son cycle optique en fonction du déphasage ϕ entre les deux couleurs. La couleur encode la chiralité instantanée du champ : rouge = sens horaire et bleu = sens anti-horaire.

4.2.1.1 Interféromètre

Pour réaliser un tel champ, nous utilisons le laser BlastBeat présenté dans la section 1 délivrant 50 W avec des impulsions de 130 fs centrées à 1030 nm à un taux de répétition de 750 kHz. Le faisceau fondamental ω passe en premier lieu par une lame demi-onde afin d'obtenir une combinaison de polarisations s et p puis est divisé par une lame séparatrice de polarisation en deux bras formant un interféromètre de type Mach-Zender (Figure 4.5).

L'un des bras passe par une seconde lame demi-onde qui, associée à un polariseur, permet de faire varier l'intensité du faisceau indépendamment de l'autre bras de manière à ajuster le rapport d'intensité r^2 de l'équation 4.9. L'un des bras est doublé dans un cristal doubleur de fréquence de Beta Barium Borate (BBO) de type I d'1 mm d'épaisseur produisant 2 W à 515 nm polarisé orthogonalement au fondamental (soit ici p). Un ensemble de miroirs dichroïques réfléchissant le rayonnement à 515 nm et transmettant celui à 1030 nm permet de ne conserver dans ce bras uniquement la seconde harmonique. Dans notre campagne expérimentale et nos calculs, nous avons maintenu un ratio $r^2 = I_{2\omega}/I_\omega = 0.1$. Le second bras dispose d'une ligne à retard manuelle pour un réglage grossier du délai, et d'une paire de prismes fins (*wedges*) en silice motorisée qui induit un léger délai supplémentaire, contrôlant la phase relative ϕ entre les deux couleurs une fois recombinées. Typiquement une translation relative des deux prismes de 5 μm , correspond à un délai de 357 as, soit une phase supplémentaire introduite sur le 2ω de $\Delta\phi = 0.41\pi$. La recombinaison est réalisée par le dernier miroir dichroïque puis les deux faisceaux traversent une lame de calcite d'1 mm afin de s'assurer que les polarisations soient bien maintenues orthogonales. En effet dans une première expérience sans cette lame de calcite, nos résultats étaient perturbés (faible contraste d'oscillations) par le fait que la seconde harmonique n'était pas parfaitement orthogonale à la polarisation du fondamental. La lame de calcite de 1 mm permet de séparer temporellement les composantes p et s du 515 nm de 56 fs. Afin

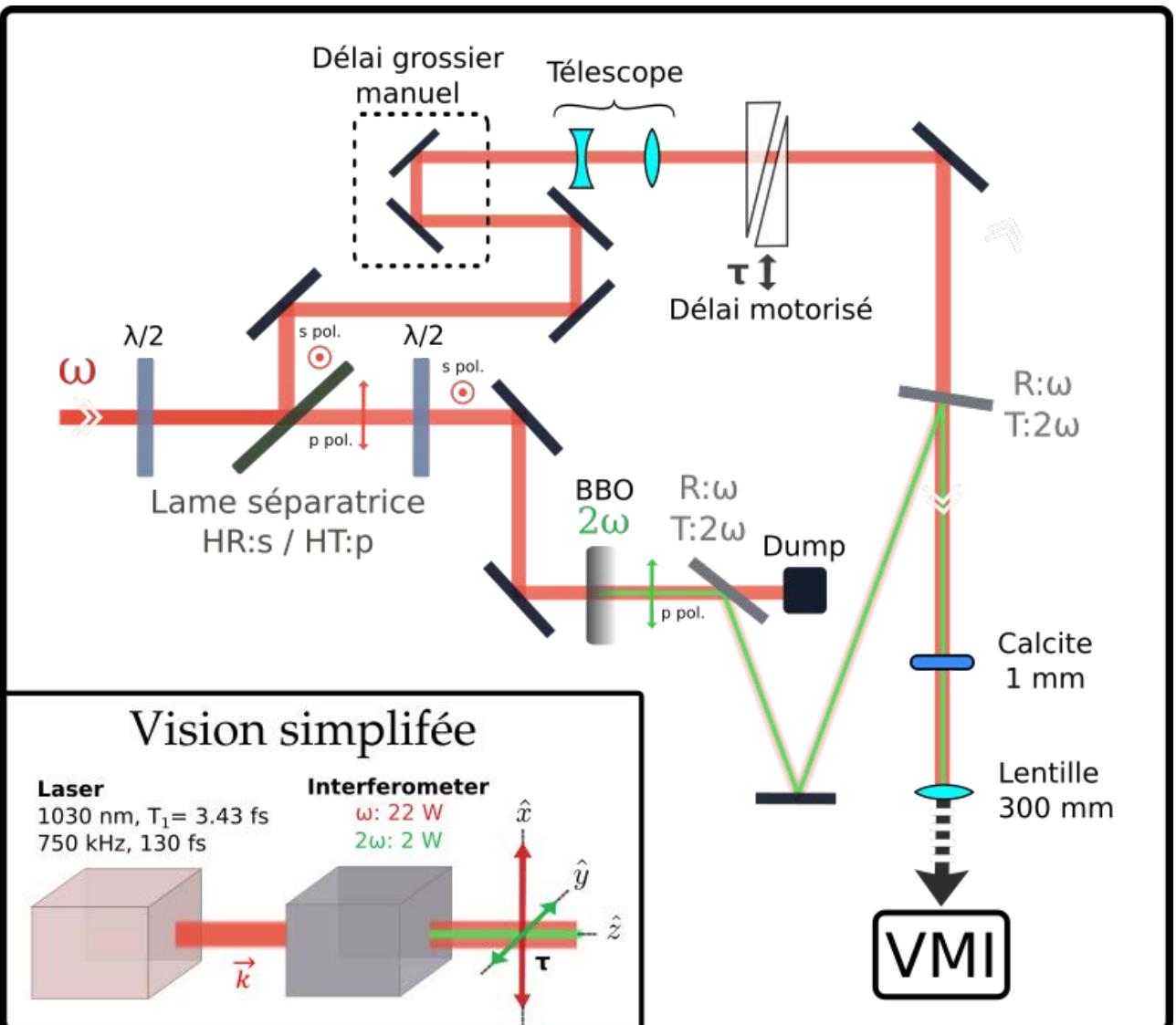


FIGURE 4.5 – Schéma de l'interféromètre de type Mach-Zender permettant la production du champ OTC d'intérêt avec stabilisation active des bras de l'interféromètre et contrôle précis du déphasage. La lame de calcite permet de déporter temporellement une résiduelle polarisation s à 515 nm.

de minimiser les problèmes d'aberration chromatique lors de la focalisation par une lentille commune aux deux longueurs d'onde (de focale 30 cm à 633 nm), un télescope légèrement convergent est placé dans le bras du fondamental permettant ainsi d'assurer la superposition des foyers des faisceaux à 515 nm et 1030 nm. La stabilité de l'interféromètre dépend également fortement du bloqueur de faisceau ou *dump* et de toutes les fuites de faisceau qui ne doivent en aucun cas venir perturber thermiquement les optomécaniques.

4.3 Les premiers pas de l'ESCARGOT

4.3.1 Études préliminaires dans le cadre d'ionisation à 1 et 2 photons

Une étude théorique de dichroïsme de photoélectrons avec ce type de champs électriques bichromatiques orthogonaux OTC a été réalisée par le groupe de Kassel et est parue peu avant nos résultats [Demekhin et al., 2018]. Le dichroïsme de photoélectrons est simulé sur des molécules chirales modèles, orientées aléatoirement, et dont le potentiel d'ionisation vaut 18.3 eV. Les auteurs utilisent des impulsions de type gaussiennes de durée 1 fs contenant une dizaine de cycles optiques pour le rayonnement fondamental, permettant de négliger les asymétries provenant des effets de décalage de phase de l'enveloppe porteuse (CEP "*carrier envelope phase*"). La fréquence fondamentale ω donne des photons de 11.05 eV (112 nm) et la seconde harmonique 2ω donne 22.10 eV. Cette configuration permet ainsi une photoionisation à 2 photons du fondamental ou à un photon de la seconde harmonique. C'est un régime d'interaction multi-photonique bien distinct du nôtre où l'ionisation de champ fort se fait par des combinaisons en ω à 1.2 eV et 2ω à 2.4 eV avec des potentiels d'ionisation entre 8 et 9 eV.

La Figure 4.6 reproduit les résultats de ce calcul théorique. Appliquant l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE) considérant un seul électron actif, la projection 2D de la distribution angulaire de photoélectrons résultant du champ OTC montre 3 pics dans le plan du détecteur : le premier résultant de l'ionisation à un photon 2ω ou 2 photons ω et les deux suivants étant des pics d'ATI résultants de l'absorption supplémentaire de 1 ou 2 photons après ionisation. Ces trois contributions énergétiques présentent une asymétrie de photoélectrons de même signe, le premier pic atteignant 20% d'asymétrie comparé à 11% et 6% pour les autres pics d'ATI. Ces asymétries sont typiques d'une ionisation en champ faible.

Les projections de la PAD et de l'asymétrie d'électrons simulés par ce groupe sont exposées en Figure 4.6 pour le premier pic de photoélectrons uniquement. La première colonne (a) nous montre une asymétrie suivant la direction de propagation **z** qui change de signe - mais pas de forme - entre la partie haute ($k_y > 0$) et basse ($k_y < 0$) du détecteur pour un champ en "8", soit une phase de $\pi/2$. On observe une asymétrie avant/arrière qui est antisymétrique haut/bas. La colonne (b) présente le cas du champ miroir, pour $\phi = -\pi/2$, donc une chiralité instantanée de signe opposé en tout point. La distribution asymétrique obtenue est l'exact opposé/image miroir du cas (a). Il en est de même lorsque l'on reprend le champ en (a) mais que l'on change l'énantiomère (c) : l'asymétrie obtenue est aussi miroir de (a). Déphasier les deux couleurs de $\pm\pi$ est équivalent à changer l'énantiomère.

Le dernier cas (d) traite la PAD et l'asymétrie pour un champ dit en "C". Dans ce cas, l'asymétrie est quasi nulle. Les auteurs justifient l'absence de signal chiral en soulignant que le profil en "C" ne possède pas de rotation préférentielle dans chacun des hémisphères du détecteur. En effet, la partie haute du champ tourne dans les deux sens (sens de rotation indiqué par les flèches en vert) de même que la partie basse, contrairement au champ en "8" où l'on distingue bien

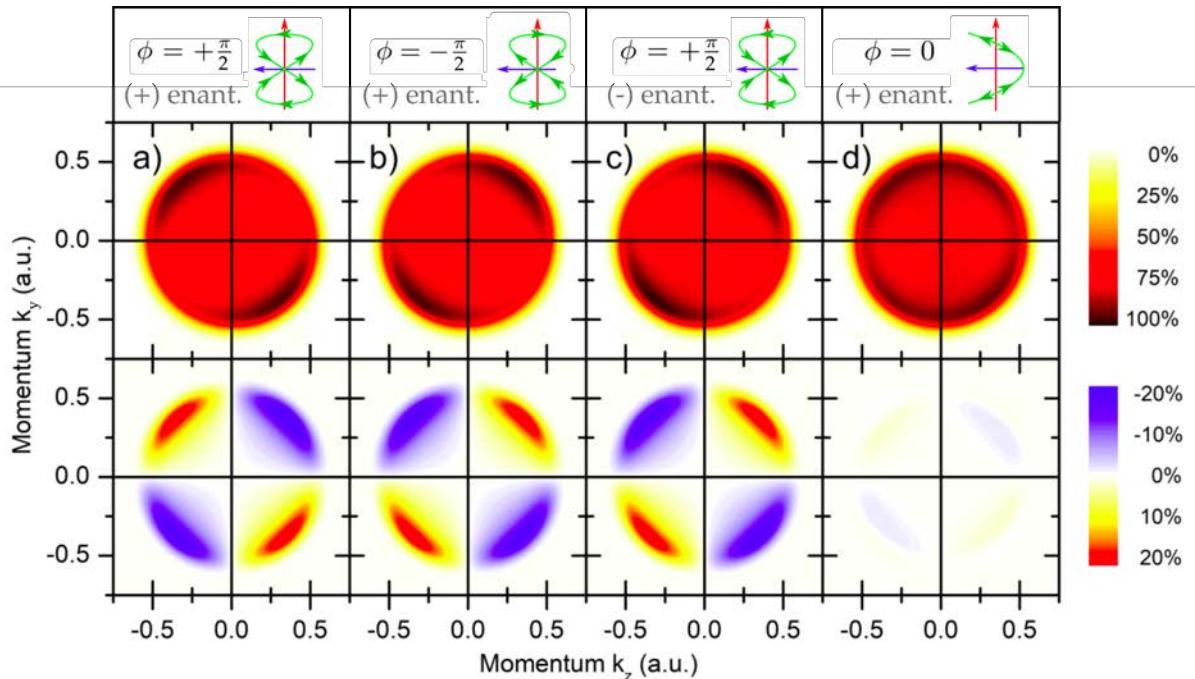


FIGURE 4.6 – Figure tirée de [Demekhin et al., 2018]. La première ligne donne le déphasage entre les deux couleurs, la forme du champ associé et le type d'enantiomère pour 4 cas. Les deuxième et troisième lignes présentent respectivement les résultats de simulations de la projection dans le plan du détecteur de la distribution angulaire de photoélectrons et le signal dichroïque asymétrique associé à chacun des cas. Seul le premier pic d'ATI du spectre est montré ici. Les pics d'ATI présentent eux aussi un signal chiral de même signe que le premier pic mais significativement plus faible (réduit par un facteur ~ 4)

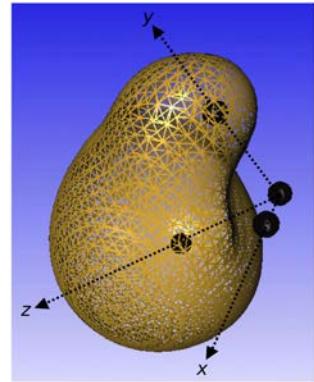
un sens de rotation unique dans la partie haute du champ et le sens opposé dans la partie basse.

En résumé, [Demekhin et al., 2018] ont démontré la possibilité d'étudier le dichroïsme de photoélectrons dans un schéma d'ionisation à deux couleurs. Ils prédisent qu'une forte asymétrie de l'ordre de 20% résulte de l'interaction de ces champs OTC avec des molécules chirales orientées aléatoirement, dans un régime d'ionisation en champ faible à 1 ou 2 photons. L'asymétrie observée présente une structure antisymétrique haut/bas qui serait liée à l'opposition haut/bas des hélicités dans le cas d'un champ en "8". Cette asymétrie n'apparaît pas pour toutes les valeurs de déphasage et s'annule par exemple pour les champs en "C" ($\phi = 0 \pm n\pi$). Les auteurs ont étendu leurs simulations au cas hautement multiphotonique (six photons à ω à 3.4 eV) en guise de perspective, et ont montré qu'un signal asymétrique survit mais qu'il est réduit en amplitude d'un facteur 4 et change de signe par rapport au régime d'ionisation à 1 et 2 photons.

4.3.2 Théorie pour les régimes multiphotoniques et de champ fort

Des calculs théoriques sont réalisés au sein de notre groupe par Bernard Pons, Baptiste Fabre et Sylvain Larroque. Ces calculs consistent à résoudre la TDSE décrivant l'interaction entre un champ OTC et une molécule chirale modèle que nous appelons la Bernardine. Cette molécule est la molécule chirale la plus simple puisqu'elle est constituée d'un électron évoluant autour de 4 noyaux dont la position assure une chiralité :

- trois atomes tous liés à un atome central, décrivant ainsi un repère euclidien mais de vecteurs non normés (soit $R_0=(0,0,0)$, $R_1=(1,0,0)$, $R_2=(0,2,0)$ et $R_3=(0,0,3)$ en unité atomique).
- des charges respectives $Z_0 = -1.9$ a.u. and $Z_{1-3} = 0.9$ a.u.



– Squelette de la Bernardine et isodensité de son état fondamental

Les charges et distances internucléaires sont choisies telles que le potentiel d'ionisation (8.98 eV) soit proche de celui des molécules chirales communément étudiées, dans notre cas la fenchone et le camphre (proche de 8.5 eV). De précédentes études sur ce modèle moléculaire ont donné un PECD proche de 2% lors d'ionisation en polarisation circulaire en champ fort [Beaulieu et al., 2016b] (voir Figure 3.3). Cette molécule modèle simple est utilisée pour des comparaisons de type qualitatif nous montrant la persistance d'un effet dichroïque, malgré l'abaissement du potentiel coulombien par le champ électrique laser fort.

Dans ce calcul TDSE, le champ électrique considéré est une impulsion composée de 4 cycles et centré autour de 800 nm, assez éloigné de nos conditions expérimentales où l'impulsion dure 130 fs à 1030 nm. Mais ceci importe peu, puisque dans la physique des champs intenses, toute la physique de l'interaction se restreint à une dynamique sur un monocycle optique. L'objectif ici est d'avoir une idée qualitative de la sensibilité du processus d'ionisation chirale avec des champs forts structurés. Certains compromis sont nécessaires entre la durée des calculs, qui augmente fortement avec la période optique proportionnelle à λ , et les conditions pour accéder au régime d'ionisation tunnel ($\gamma \propto 1/\lambda$).

Ces calculs TDSE fournissent la distribution 3D de photoélectrons. Pour observer le signal sensible à la chiralité, cette distribution est intégrée le long de l'axe x , correspondant à la polarisation de la seconde harmonique. Le plan formé par l'axe de polarisation du fondamental (ici vertical) et l'axe de propagation du rayonnement est le plan de détection. Cette configuration est directement comparable à celle des images du spectromètre VMI. L'axe de seconde harmonique correspond aussi à l'axe de temps de vol. De cette projection (y, z), on obtient la PAD 2D et on en extrait la partie antisymétrique avant/arrière suivant z . Ces projections sont représentées en Figure 4.7 pour trois intensités du 800 nm, respectivement 5×10^{12} W/cm², 2×10^{13} et 5×10^{13} W/cm² (voir lignes 1 à 3), et cinq phases relatives $\phi = -\pi/2, -\pi/4, 0, \pi/4, \pi/2$ (respectivement en colonnes 2 à 6). Ces asymétries sont normalisées par rapport à leurs PAD respectives. La colonne (a) représente la PAD typique qui ne varie pas significativement avec la phase relative.

Les premières observations que nous pouvons directement faire depuis cette figure théorique sont l'existence d'un signal asymétrique suivant z (ici l'axe horizontal), la direction de propagation du laser. Cette asymétrie existe pour chaque déphasage ϕ et est systématiquement

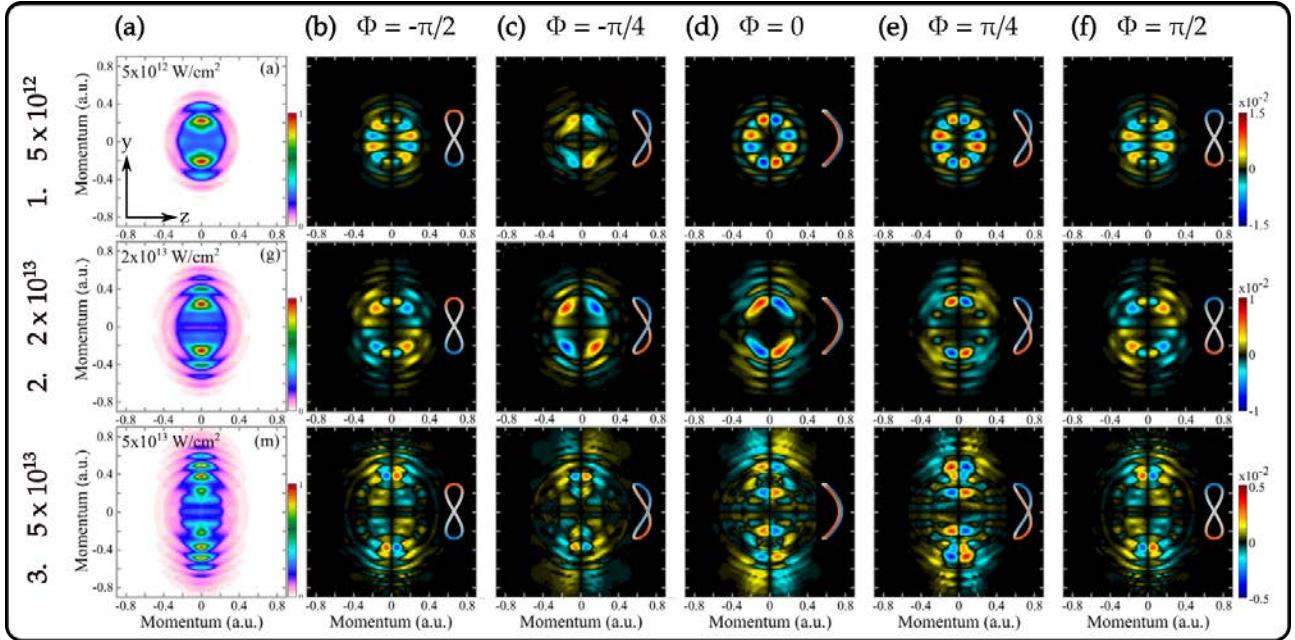


FIGURE 4.7 – Calculs TDSE de l’ionisation de la Bernardine, molécule modèle, par un champ bichromatique structuré OTC. (a) PAD typique projetée dans le plan (y, z). Colonnes (b-f) : Signal asymétrique de photoélectrons calculé pour un déphasage valant $\phi = -\pi/2, -\pi/4, 0, \pi/4, \pi/2$ respectivement. Les lignes 1-3 montrent ces calculs pour 3 intensités distinctes respectivement $I = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2 (\gamma = 3.9)$, $2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2 (\gamma = 1.9)$ et $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2 (\gamma = 1.2)$. La représentation des profils de champs est ici à titre indicative. Leur représentation est dans le plan de polarisation (y, x) et non pas dans le plan d’observation de l’asymétrie (y, z).

antisymétrique haut/bas. C'est ce signal asymétrique avant/arrière et antisymétrique haut/-bas que l'on appelle par la suite ESCARGOT (pour *Enantiosensitive SubCycle Antisymmetric Response Gated by Optical Two colors*).

Considérons dans un premier temps la plus faible intensité $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (ligne 1). Le paramètre de Keldysh valant 3.9 nous place dans un régime intermédiaire ($\gamma > 1$). La distribution d'électrons (a) est plutôt ronde, pas excessivement piquée le long de l'axe de polarisation du fondamental à 800 nm (vertical ici) et on observe seulement les deux premiers pics d'ATI. Cette forme de la PAD nous indique que nous sommes plutôt dans un régime multiphotonique en accord avec la valeur de γ . Regardons la partie antisymétrique du signal pour un déphasage nul $\phi = 0$ correspondant au champ électrique en forme de "C" inversé en Figure 4.9 1.(d). On observe un motif très structuré avec des noeuds et des alternances du signe de l'asymétrie. Cette asymétrie est observée pour les deux premiers pics d'ATI de photoélectrons, bien qu'elle soit plus forte pour le premier pic associé aux électrons les plus lents donc diffusant plus longtemps dans le potentiel chiral au voisinage de la molécule. On peut noter que nos résultats théoriques sont en désaccord avec [Demekhin et al., 2018] pour cette forme de "C" : en plus de produire une asymétrie non nulle, cette forme de champ la maximise.

En effet, en changeant la phase relative jusqu'à obtenir un "8" ($\phi = \pm\pi/2$) (d), on remarque que l'asymétrie est plus faible. Elle a légèrement changé de forme mais conserve la même structure en noeuds. Ce motif d'asymétrie est identique pour $\phi = -\pi/2$ et $\phi = \pi/2$ mais de signe opposé

comme on s'attendrait pour deux versions miroirS du champ. À $\phi = \pi/4$ (e), entre un "C" et un "8", la structure reste similaire, présentant toujours des nœuds et des alternances de signe. Ce qui est remarquable c'est qu'entre ce même "C" et le "8" opposé, à $\phi = -\pi/4$ (c), l'asymétrie atteint sa valeur minimale et change complètement de forme : les nœuds ont disparu laissant place à une unique composante par quadrant de l'image. Toutefois, le caractère asymétrique avant/arrière antisymétrique haut/bas est conservé.

Passons maintenant au deux autres intensités (2×10^{13} et $5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) pour lesquelles on se rapproche du régime d'ionisation tunnel ($\gamma = 1.9$ et 1.2). Le nombre de pics d'ATI augmente considérablement et la distribution se pique suivant l'axe de polarisation du laser (2(a) et 3(a)). Concernant l'asymétrie, on observe une tendance similaire avec un motif moins de moins en moins structuré :

- on observe toujours cette asymétrie avant/arrière antisymétrique haut/bas pouvant présenter des nœuds.
- elle est non nulle pour chaque phase relative ϕ , i.e. pour chaque forme du champ.
- sa structure et son amplitude varient avec ϕ maximisant proche d'un "C".
- elle est exactement opposée pour un champ et son "opposé"/champ miroir déphasé de $\pm\pi$.

On observe additionnellement un signal d'ESCARGOT au niveau des pics d'ATI qui devient de plus en plus fort au fur et à mesure que l'on augmente l'intensité. Le signal au niveau des pics d'ATI ne semble pas présenter de structures nodales particulières et reste relativement simple. Même le signe de l'asymétrie ne change pas avec l'ordre du pic d'ATI .

Toutefois l'amplitude de l'asymétrie diminue quand l'intensité du rayonnement augmente, avec des maxima respectivement à 1.5%, 1% et 0.5%. On notera que la valeur théorique de l'asymétrie n'est pas importante pour nous car nous ne faisons qu'une comparaison qualitative avec le modèle. Cependant les tendances d'évolution de cette valeur avec certains paramètres (intensité, phase relative) est plus pertinente. On peut aussi noter que l'ESCARGOT est un signal d'amplitude similaire à un PECD conventionnel en régime d'ionisation tunnel (de 2%) que l'on peut calculer avec notre molécule modèle [Beaulieu et al., 2016b].

4.3.3 Analyse des données expérimentales

4.3.3.1 Acquisition

Le signal d'ESCARGOT a été mesuré expérimentalement dans le spectromètre VMI pour la (+)-fenchone et son image miroir (-)-fenchone. Les mesures sont réalisées en balayant de manière continue l'épaisseur de wedges traversée par le bras à 1030 nm, permettant de balayer la phase relative entre les deux couleurs. Ces délais correspondent à un recouvrement entre les deux

impulsions de typiquement 130 fs. Sans stabilisation active, la phase de départ ϕ peut varier entre deux scans même en partant d'une même position des wedges. De ce fait, cette incertitude sur la phase de départ rend difficile la comparaison des signaux des deux énantiomères, qui est nécessaire pour s'assurer que ce signal n'est pas un artefact et a bien une origine chirale. Une alternative est de réaliser cette mesure dans un mélange racémique (proportions égales des deux énantiomères) qui par définition doit produire des images achirales. En effet dans ce type de mélange les effets chiraux dans un énantiomère sont compensés exactement par les effets de l'autre énantiomère et il en résulte une asymétrie nulle, si et seulement si le signal observé est chiral (en l'absence d'artefacts).

Les données sont obtenues à partir de l'interféromètre présenté en Figure 4.5 plus haut avec un taux de répétition laser fixé à 750 kHz. En utilisant le VMI dans sa configuration de base, on enregistre les distributions angulaires 2D pour un délai entre les deux couleurs scanné continuellement à une vitesse des wedges de $16 \mu\text{m}/\text{s}$, sur une plage de 270 fs de retard. Un déphasage d'un cycle optique du fondamental ω_0 correspond à un balayage de $48 \mu\text{m}$ du wedge, effectué en 3 secondes. La caméra enregistre 4000 images de 50 ms sans temps mort. Ainsi une phase de $\Delta\phi = 2\pi$ (définie par rapport à la seconde harmonique) est scannée en 1.5 s et correspond à 30 images, soit une image tous les $\pi/15$. Un film correspond alors à 132 motifs identiques d'ESCARGOT.

4.3.3.2 Traitement

De manière similaire aux analyses de PEELD du chapitre 2, l'analyse s'effectue par le biais de transformées de Fourier (TF). En effet, le balayage continu du déphasage donne naissance à une oscillation de la quantité de photoélectrons totale produite (PAD intégrée sur l'ensemble du détecteur) en fonction du déphasage ϕ (voir Figure 4.8(a)). Cette oscillation du signal intégré provient des différences dans la probabilité d'ionisation par différents profils de champ. La TF de ce signal intégré fait clairement apparaître une fréquence principale à 4 fois la fréquence fondamentale ω_0 (voir Figure 4.8(b)). Le signal intégré est maximal pour un certain profil du champ. Le taux d'ionisation total n'est pas une observable sensible à la chiralité du champ mais plutôt à l'amplitude de ce champ. Si on ne prend pas en compte les valeurs de chiralité du champ, un même profil tel que reproduit sur la Figure 4.4 est obtenu pour des champs miroirs espacés de $\Delta\phi = \pi$ avec ϕ la phase relative portée par la seconde harmonique (voir Eq. 4.9). Un même profil de champ (mais pas de même chiralité instantanée) est donc généré deux fois pour un déphasage équivalent à une période de la seconde harmonique, et donc 4 fois à l'échelle de la fréquence fondamentale expliquant le pic d'oscillation à $4\omega_0$. La phase initiale extraite par Transformée de Fourier (TF) de cette oscillation à $4\omega_0$ nous permet en principe de calibrer la phase relative ϕ afin de connaître le profil du champ de départ du scan et ce bien sûr si l'on a déterminé le profil maximisant l'ionisation.

Déterminer cette phase relative de départ est la principale lacune de l'expérience. On pourrait utiliser un des deux arguments suivants afin de recaler la phase :

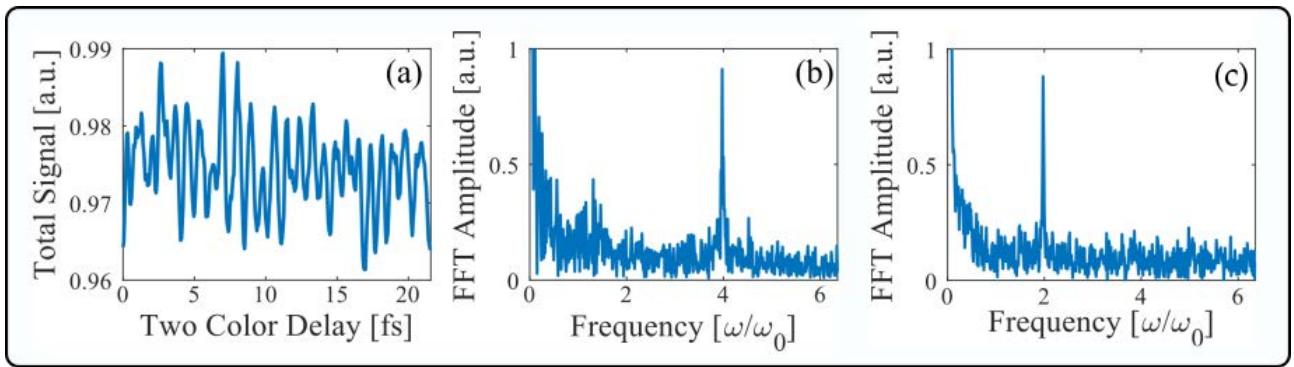


FIGURE 4.8 – (a) Oscillation du signal d'électron total produit, obtenu en intégrant chaque image. (b) Amplitude de la transformée de Fourier (TF) de ce signal total. (c) Amplitude de la TF du signal asymétrique correspondant à une intégration d'un quart d'hémisphère de l'image.

- considérer que l'efficacité d'ionisation tunnel est maximisé pour le champ OTC de plus grande amplitude soit celui en forme de "C".
- ou bien se baser sur un calcul théorique réalisé par Bernard Pons prenant en compte des états de Rydberg qui via les résonances prédisent une ionisation maximisée au contraire pour une phase correspondant aux formes "8" du champ OTC.

Nous verrons plus loin que via l'utilisation d'un COLTRIMS pour enregistrer directement les distributions 3D des champs OTC, c'est cette seconde hypothèse qu'il aurait fallu prendre pour caler la phase ϕ des premiers films enregistrés. Ainsi notre article publié avant de réaliser les mesures avec le COLTRIMS contient une erreur sur la phase, puisqu'il est basé sur la première hypothèse [Rozen et al., 2019].

La partie antisymétrique du signal est obtenue en soustrayant la PAD 2D à cette même PAD mais retournée suivant l'axe de propagation \mathbf{z} . De cette manière, tout signal symétrique suivant \mathbf{z} s'annule et il ne reste que la partie asymétrique du signal. En faisant varier ϕ , on génère également une oscillation de ce signal antisymétrique. Contrairement à l'oscillation du signal total, cette oscillation est sensible au signe de la chiralité du champ. Ce signal antisymétrique doit changer de signe lorsque l'on passe d'une forme de champ électrique à l'image miroir du champ, c'est à dire lorsque l'on change la phase de π . C'est donc une oscillation deux fois plus lente que celle du signal total, et qui se manifeste par un pic à 2ω dans la TF (voir Figure (4.8(c))).

Sur ce film d'images antisymétrisées, où chaque image correspond à une phase relative différente des deux couleurs, est effectuée une transformée de Fourier pixel par pixel. Cette TF permet de sélectionner uniquement les pixels dont l'amplitude oscille à 2ω et ainsi de s'affranchir du bruit et d'éventuels artefacts. Une fois la phase d'origine déterminée, l'évolution de l'asymétrie d'électron en fonction de la phase ϕ peut être reconstruite à partir de l'amplitude et la phase de chaque pixel. Cette approche par analyse de Fourier des films permet d'extraire de très faibles asymétries (ici de l'ordre de seulement quelques 10^{-3} ou encore 0.1%).

4.3.4 Résultat expérimentaux

4.3.4.1 Fenchone

La Figure 4.9 présente donc le signal antisymétrisé mesuré dans la (+)-fenchone et dans un mélange racémique pour deux intensités différentes ($2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$).

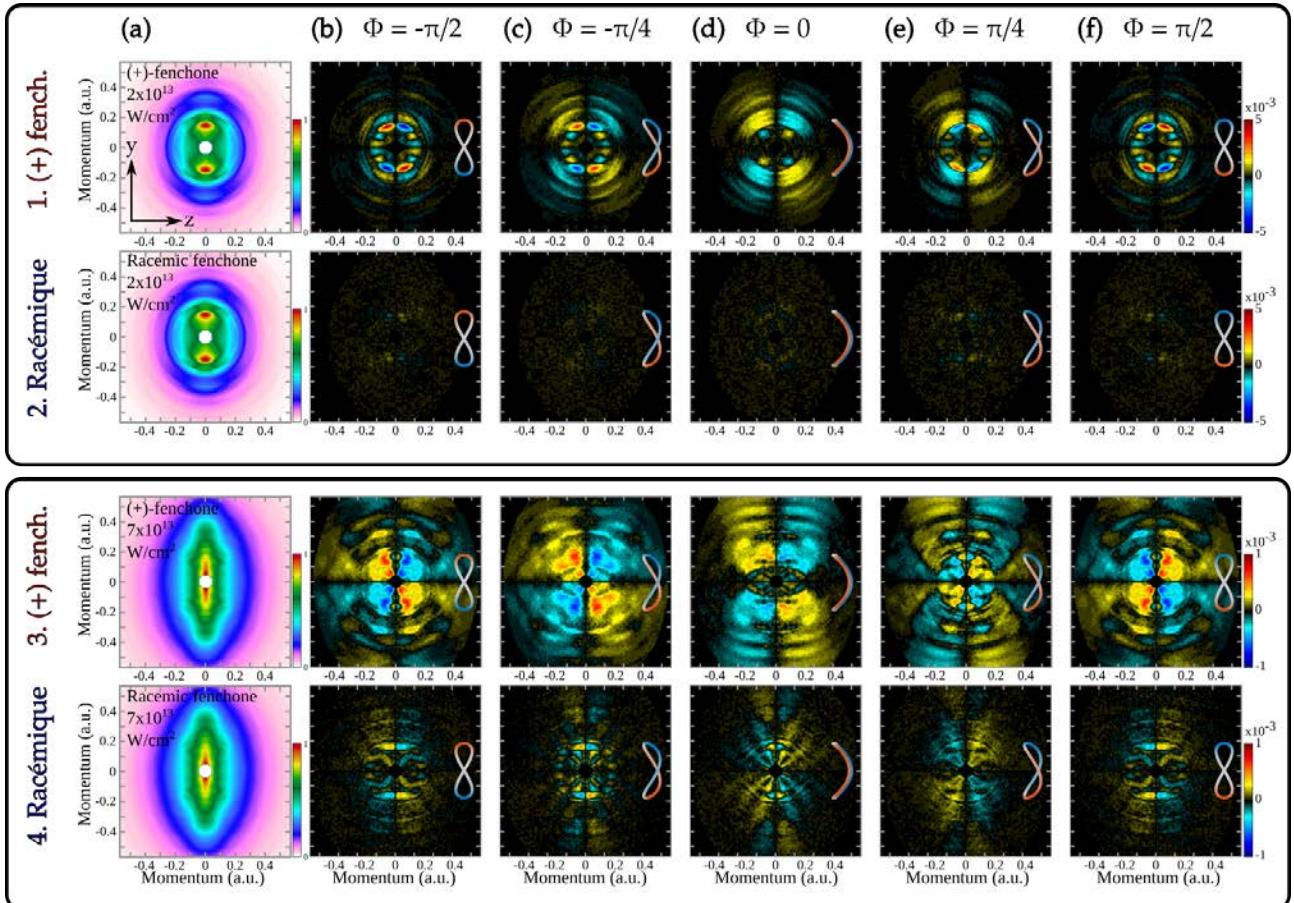


FIGURE 4.9 – Résultats expérimentaux. La première colonne (a) représente la projection normalisée de la distribution angulaire de photoélectrons dans le plan (y, z) du détecteur. Les colonnes (b) à (f) représentent le signal asymétrique ESCARGOT pour les phases relatives $\phi = -\pi/2, -\pi/4, 0, \pi/4, \pi/2$ respectivement. Pour chaque phase relative, le profil du champ OTC est indiqué dans le plan de polarisation (y, x). Les deux premières lignes sont mesurées à $2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ dans la (+)-fenchone (1) et dans un mélange racémique. Idem pour les lignes 3 et 4 à $I = 7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Chaque image d'asymétrie est antisymétrisée haut/bas pour compenser d'éventuels défauts de détecteur ou d'imagerie.

Les données se présentent comme suit : les deux cadres (lignes 1-2 puis lignes 3-4) correspondent à des mesures respectivement à $I_1 = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ – régime intermédiaire entre le régime multiphotonique et le régime tunnel ($\gamma=1.5$), et à $I_2 = 7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ – régime tunnel ($\gamma=0.8$). Pour ces deux intensités, on montre les mesures dans la (+)-fenchone en lignes 1 et 3 et dans le racémique en lignes 2 et 4. Les colonnes sont réparties comme dans les résultats théoriques : la première colonne (a) montre la PAD et les suivantes (b-f) montrent le signal d'ESCARGOT normalisé par le maximum de la PAD, et pour cinq phases relatives $\phi = -\pi/2, -\pi/4, 0, \pi/4, \pi/2$.

Ces mesures montrent qu'un signal d'ESCARGOT est bien présent pour chaque phase relative et ce dans les deux régimes d'ionisation étudiés ici. En régime multiphotonique dans le cas

de la (+)-fenchone (Figure 4.9 ligne 1), l'asymétrie atteint $0.5 \pm 0.1\%$. Elle est très finement structurée pour les champs en "8" par la présence de noeuds avec alternances de signe pour les photoélectrons de faible énergie. Le motif structuré de l'asymétrie se lisse progressivement pour les phases relatives intermédiaires et diminue en amplitude, atteignant un minimum pour un champ "C". À plus haute énergie de photoélectrons, les pics d'ATI portent eux aussi une signature chirale pour chaque profil de champ, non structurée angulairement et d'amplitude plus faible.

Ces observations sont en très bon accord qualitatif avec les prédictions théoriques à une intensité similaire (Figure 4.7 ligne 2) où l'on avait noté une structure nodale avec alternance des signes pour un champ en "8" qui disparaît pour ne laisser qu'une unique composante par quart d'image en "C". En revanche, on ne peut conclure sur un accord quantitatif compte tenu de la différence sur la maximisation du signal asymétrique pour différentes phases ("C" dans les calculs et "8" dans les mesures).

En régime tunnel (Figure 4.9 ligne 3), le signal est quasiment cinq fois plus faible. Il maximise à $0.10 \pm 0.03\%$ toujours pour $\phi = \pm\pi/2$ (champ en "8") et ne présente pas de structure nodale particulière. Cette diminution du signal chiral avec l'augmentation de l'intensité du champ laser a déjà été observée [Beaulieu et al., 2016b] et s'explique par une plus faible influence du potentiel moléculaire chiral lors de la diffusion de l'électron en champ fort.

Une autre observation que l'on retrouve systématiquement, que ça soit dans les calculs ou dans les mesures et pour chaque intensité, est que les champs à $\phi = \pm\pi/4$, en Figure 4.9(c-e), génèrent un signal ESCARGOT très différent alors que les profils de champs semblent à première vue très similaires.

4.3.5 Cas du mélange racémique

Pour vérifier que le signal extrait de notre analyse de Fourier résulte bien du caractère chiral du potentiel moléculaire, la mesure est répétée dans un mélange racémique. Le mélange racémique est fait maison composé de 55% de (-)-fenchone d'excès énantiomérique à $ee = -82\%$ et de 45% de (+)-fenchone pure à $ee = 100\%$ résultant en un mélange avec un excès énantiomérique nul. Les mesures effectuées dans le mélange racémique sont montrées au côté de la fenchone en Figure 4.9 pour les deux intensités traitées. En régime multiphotonique (ligne 2), le mélange racémique montre un signal d'ESCARGOT nul. En champ fort (troisième et quatrième ligne), le mélange racémique montre un certain signal asymétrique indiquant l'existence d'artefacts dans la mesure. Cependant ce signal non nul reste largement négligeable face au signal chiral obtenu pour la (+)-fenchone. L'effet ESCARGOT est bien réel.

4.3.5.1 Sensibilité de l'ESCARGOT à la structure moléculaire : cas du camphre

Les résultats expérimentaux présentent un accord plutôt surprenant avec nos calculs notamment lorsque l'on considère le motif structuré et son évolution (comparaison des Figures 4.9 et

4.7). Pourtant on se rappelle que la molécule utilisée pour les calculs est une molécule modèle très simpliste constituée uniquement de 4 atomes donc très différente structurellement de la fenchone utilisée dans nos expériences. Seul le potentiel d'ionisation est maintenu équivalent. Si il existe si peu de différences, on peut penser que cet effet chiral n'est pas sensible à la nature des molécules et encore moins à de subtiles réarrangements structurels ce qui ferait de l'ESCARGOT une sonde de chiralité moléculaire limitée.

Pour évaluer la sensibilité d'ESCARGOT à la structure moléculaire, des mesures sont réalisées dans le (+)-camphre, à $3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (Figure 4.10). Le camphre est un isomère de la fenchone, qui diffère seulement par son agencement des groupements méthyle. Via la Figure 4.10, on peut ici constater que la forme du signal ESCARGOT est très différente pour les deux molécules, malgré leurs potentiels d'ionisation quasi identique. Le (+)-camphre ne présente aucune structure de noeuds et ne varie que très peu avec le profil du champ OTC. Cette comparaison nous révèle que le si bon accord théorie/expérience pour la fenchone était une simple coïncidence et qu'une ionisation de type ESCARGOT présente une très bonne sensibilité à la structure moléculaire.

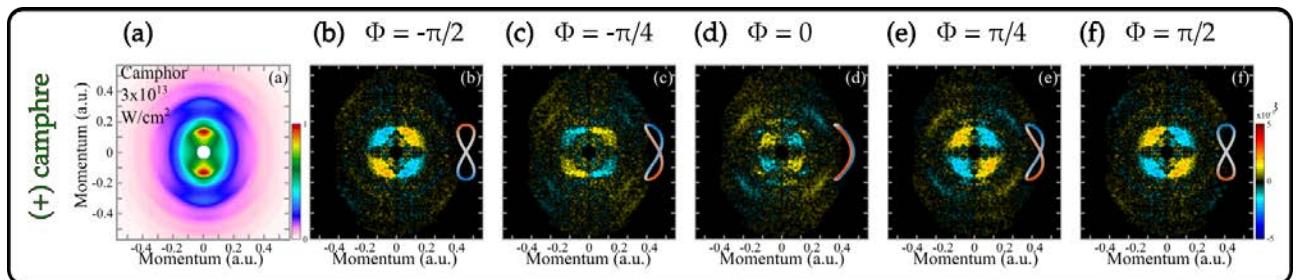


FIGURE 4.10 – Mesures dans le (+)-camphre pour $I = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

4.3.6 Interprétation semi-classique dans le régime de champ fort

Pour pouvoir comprendre l'origine du signal ESCARGOT dans le régime d'ionisation particulier qu'est le champ fort, il nous faut étudier la dynamique des photoélectrons. En effet, nous avons déjà vu au chapitre précédent que dans ce régime, le processus d'ionisation peut être décrit en deux étapes : ionisation tunnel, par laquelle des électrons sont libérés dans le continuum au voisinage des maxima du champ laser, et propagation des électrons dans le continuum. Dans l'approximation du champ fort (SFA) introduite au chapitre 3, c'est le champ électrique qui domine la dynamique de diffusion des électrons. On néglige donc l'influence du potentiel moléculaire sur les trajectoires électroniques et on peut les calculer de manière classique en résolvant les équations du mouvement.

L'impulsion laser à la fréquence fondamentale étant dix fois plus intense que la seconde harmonique, c'est le champ fondamental qui déclenchera l'ionisation tunnel. On considère qu'un électron est ionisé à un temps t_i et qu'il est placé à l'origine $(x(t_i), y(t_i)) = (0, 0)$ avec une vitesse initiale $v(t_i)$ nulle (on a ignoré l'étendue spatiale de la barrière tunnel). Le mouvement des

électrons est alors uniquement influencé par le champ OTC oscillant. Dans ces calculs, on se ramène à une situation simple 1D en considérant la seconde harmonique comme perturbative. Ainsi les trajectoires électroniques sont calculées suivant \mathbf{y} , polarisation du fondamental, et sont reproduites en Figure 4.11(b-c), sur environ 7 fs pour 5 électrons ionisés à différents instants t_i dans le cas d'un champ en "8" (b) et dans le cas d'un champ en "C" (c).

La Figure 4.11(a) montre en rouge l'oscillation temporelle du fondamental. Les courbes grises représentent l'énergie cinétique finale KE des électrons en fonction de leur instant d'ionisation t_i . Afin de séparer les électrons arrivant dans la demi-moitié haute ou basse du détecteur, nous avons abusivement mis un signe positif (pour la partie haute) ou négatif (pour la partie basse) à l'énergie cinétique qui par définition est toujours positive. Cette énergie cinétique est très liée à la valeur du potentiel vecteur du champ à t_i ($\vec{p}(t_f) = -\vec{A}_\omega(t_i)$) comme nous avons pu le voir en début de chapitre. Ainsi, chaque instant d'ionisation donne une trajectoire différente dont la direction est dictée par le sens du potentiel vecteur $\vec{A}_\omega(t_i)$ et dont l'énergie cinétique accumulée vaut $KE \propto |p(t_f)|^2 = |A(t_i)|^2$. Les électrons naissant proches d'un extrémum du champ portent une faible énergie cinétique finale (électron e_3) contrairement aux électrons nés proches d'un zéro du champ qui finissent avec une énergie cinétique conséquente (électrons e_1 , e_2 , e_4 et e_5).

Pour rendre compte de l'interaction avec le potentiel moléculaire chiral, on intègre la chiralité instantanée du champ OTC le long de chaque trajectoire électronique. Il est important de savoir sur quelle durée on doit considérer l'interaction avec ce potentiel, autrement dit à quelle distance du cœur ionique l'électron ne ressent plus la chiralité moléculaire. Nous avons estimé que le potentiel moléculaire ne s'étend pas au delà de 1 nm (paramètre de maille le plus important du cristal de camphre) et donc que l'interaction chirale n'a plus lieu quand l'électron s'éloigne de plus de 1 nm de sa position de départ. Ainsi, la chiralité imprimée par le potentiel chiral par un électron dépend du temps passé au voisinage du cœur ionique et de la chiralité instantanée du champ intégrée sur ce temps.

La chiralité instantanée du champ tout au long de la trajectoire est encodée dans les couleurs bleu et rouge de chacune des trajectoires et les lignes discontinues noires horizontales indiquent la zone dans laquelle l'électron est considéré encore au voisinage de la molécule ($|y| \leq \pm 1$ nm).

Dans le cas d'un champ OTC en "8" (b), les électrons e_1 et e_2 sont ceux détectés dans la partie basse du détecteur et dont l'énergie cinétique finale est quasi maximale. Ils s'éloignent donc rapidement du cœur ionique, dépassant les 1 nm de la zone du potentiel en moins de 2 fs après ionisation pour ne jamais y revenir. Au cours de leur diffusion rapide au voisinage de la molécule, ils auront senti principalement une chiralité instantanée négative jusqu'à leur sortie de zone des 1 nm. L'électron e_1 naissant avant l'électron e_2 connaîtra une chiralité instantanée légèrement différente mais de même signe. Arrivés sur la partie basse du détecteur, la distribution avant/arrière des électrons (suivant z) présentera donc une certaine asymétrie liée à la chiralité

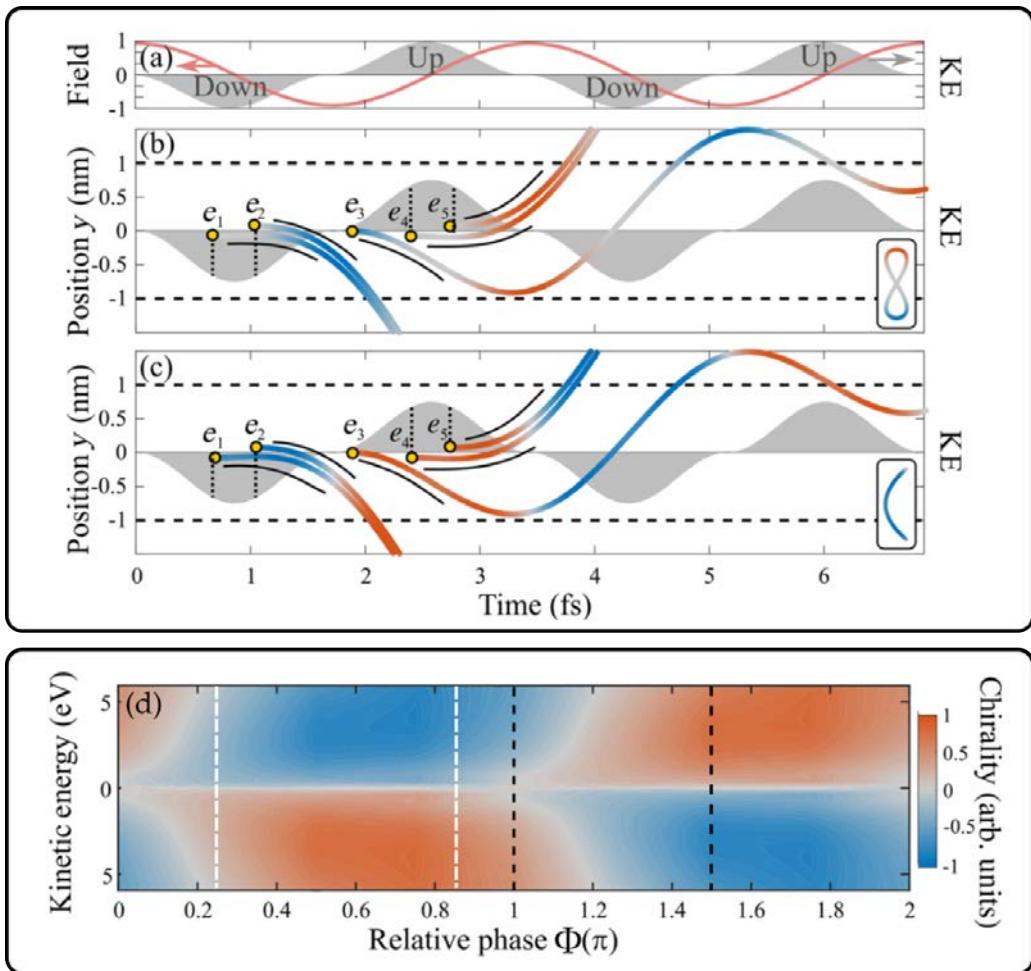


FIGURE 4.11 – (a) Oscillation du champ électrique fondamental (rouge) qui déclenche l’ionisation tunnel et énergie cinétique finale KE correspondante de l’électron ionisé par le fondamental en tout temps. KE<0 : les électrons arrivent dans la partie basse du détecteur et KE>0 pour la partie haute. (b-c) Trajectoires électroniques $y(t)$ pour différents instants d’ionisation (électrons e_1 à e_5). Les lignes discontinues horizontales noires définissent la zone à ± 1 nm au delà de laquelle nous supposons que l’électron n’interagit plus avec le potentiel chiral. La chiralité instantanée du champ OTC est encodée dans la couleur des trajectoires (rouge : IC>0 et bleu : IC<0). Cas du champ en "8" (b) et du champ en "C" (c). (d) Chiralité instantanée intégrée le long de la trajectoire de l’électron tant que $|y| \leq \pm 1$ nm en fonction de l’énergie cinétique finale KE et du profil de champ OTC ou phase relative ϕ .

ressentie pendant ces 2 fs. Les électrons e_4 et e_5 sont émis un demi-cycle optique plus tard. Leur énergie cinétique finale est également maximale mais ils seront détectés dans la partie haute du détecteur. Ils suivent donc la même dynamique que les électrons e_1 et e_2 mais la chiralité ressentie au voisinage du cœur ionique est positive et exactement opposée à celle ressentie par les électrons e_1 et e_2 . L’asymétrie avant/arrière sur la partie haute du détecteur sera donc opposée à l’asymétrie sur la partie basse justifiant ainsi l’antisymétrie haut/bas de l’ESCARBOT.

Dans le cas du champ en "C" panneau (c), les électrons e_1 et e_2 allant vers le bas du détecteur avec une grande énergie cinétique finale vont sentir une chiralité instantanée négative pendant un peu plus de 0.5 fs puis positive jusqu’en sortie du voisinage moléculaire. Comme dans le cas précédent, c’est le scénario opposé qui se produit pour les électrons e_4 et e_5 nés un demi-cycle optique plus tard : les électrons ressentent une chiralité instantanée positive puis négative, et

terminent leur course sur la partie haute du détecteur. Ainsi l'asymétrie sur le détecteur est attendue exactement opposée en haut et en bas.

Nota bene : Ici nous ne parlerons pas du cas des électrons e_3 qui finiront avec peu d'énergie cinétique, soit les électrons lents. Le temps passé au voisinage du cœur ionique est plus grand (ici supérieur à 5 fs au moins). La chiralité instantanée ressentie est donc plus difficilement estimable, l'influence du potentiel sur ces trajectoires, que nous négligeons ici, peut être significative. Le scénario pourrait donc être plus compliqué à interpréter dans cette gamme énergétique.

La chiralité instantanée intégrée sur les différentes trajectoires électroniques étant différente entre un champ en "C" et un champ en "8", on comprend que le signal ESCARGOT soit lui aussi différent, en forme et en amplitude. En traçant maintenant cette chiralité instantanée intégrée pour chaque phase relative ϕ ou profil de champ en Figure 4.11(d), on reporte en ligne discontinue noire les deux cas traités $\phi=\pi$ pour le "C" et $\phi=3\pi/2$ pour le "8" pour lesquelles les chiralités intégrées sont bien différentes. En blanc sont également indiqués les champs à $\phi=\pi/4$ et $\phi=3\pi/4$ dont le profil est très similaire mais qui pourtant montrent un signal d'ESCARGOT différent.

4.4 Perspectives d'applications de l'ESCARGOT

Cette étude théorique et expérimentale montre que des champs électriques structurés présentant une chiralité moyennée-sur-cycle nulle sont capables de produire des effets chiro-optiques à des échelles de temps sub-cycle et sub-femtoseconde lors de la photoionisation de molécules chirales. En particulier l'asymétrie dans la distribution de photoélectrons suivant l'axe de propagation du champ est une observable sensible qui met en lumière la nature attoseconde du processus de photoionisation en régime de champ fort.

Les mesures de distribution 3D des photoélectrons à l'aide de détecteurs à lignes à retard tel un COLTRIMS (détecteur 3D en coïncidence ion-électrons) ou par reconstruction tomographique, permettra de résoudre l'évolution temporelle sub-cycle de la photoionisation chirale et sera discutée plus en détail dans la section suivante. La technique ESCARGOT vient compléter un panel de méthodes chiroptiques avec une résolution attoseconde apparues ces dernières années. On peut citer la génération d'harmoniques d'ordre élevé sensible à la chiralité [Cireasa et al., 2015, Baykusheva and Wörner, 2018] via des transitions dipolaires magnétiques induites sur le cœur ionique pendant la diffusion de l'électron sur quelques centaines d'attosecondes. Nous reviendrons sur cette technique au chapitre 5. C'est aussi le cas du PECD résolu en phase [Beaulieu et al., 2017] qui sonde la différence entre les délais de photoionisation des électrons éjectés vers l'avant et vers l'arrière par rapport à l'axe de propagation du laser par interférométrie de photoélectrons. Ces mesures de délai de photoionisation révèlent l'influence du potentiel moléculaire chiral sur la dynamique de diffusion des électrons émis, induisant un retard de quelques dizaines d'attosecondes. En comparaison, l'ESCARGOT sonde l'influence de la chiralité instantanée optique sur cette dynamique de diffusion. La complémentarité de l'ESCARGOT et du PECD résolu en phase semble une combinaison prometteuse pour étudier plus en profondeur l'interaction chirale lors du processus de photoionisation dans le régime d'ionisation tunnel.

L'ionisation tunnel est un mécanisme purement quantique et extrêmement intriguant. Certaines caractéristiques restent difficiles d'accès jusqu'à ce jour et suscitent l'intérêt scientifique, notamment la question de l'existence ou non d'un temps tunnel. Le développement de la spectroscopie attoseconde a permis d'étudier cette question avec une nouvelle approche, la méthode d'horloge attoseconde, ou attoclock, introduite par [Eckle et al., 2008]. Par la suite, c'est une abondance de modèles théoriques en accord avec les expériences, compatibles avec l'une ou l'autre des hypothèses sur le temps tunnel qui virent le jour et soulevèrent un débat très vif à ce jour [Kheifets, 2020].

Ainsi, s'intéresser de près au processus d'ionisation tunnel éveille toujours des questions visant à comprendre ce qui se passe vraiment sous la barrière. Dans notre cas, centré sur la problématique de l'interaction chirale lors de la photoionisation, la question qui nous anime est de savoir si la rotation d'un champ électrique ionisant peut imprimer une asymétrie avant/arrière

dans l'émission d'électrons sous la barrière, c'est-à-dire pendant l'ionisation tunnel.

Pour répondre à cette question, il est nécessaire de distinguer les contributions des dynamiques électroniques sous la barrière, de celles dans le continuum une fois l'électron émis. Est-il possible de dissocier ces contributions ? Peut-on accéder à l'hypothétique nature chirale de l'ionisation tunnel et comprendre son influence sur la phase et l'amplitude du paquet d'onde électronique émis ? Pour répondre à ces questions sous-jacentes, nous avons associé deux techniques attosecondes de pointe sensibles à la chiralité : l'attoclock chiral et l'ESCARGOT.

4.5 Attoclock chiral et asymétrie sous la barrière

4.5.1 Le principe de l'horloge attoseconde : l'*attoclock*

L'*attoclock* est une technique de déflection angulaire (ou *streaking* angulaire) où l'on relie l'instant d'ionisation à la position angulaire des photoélectrons détectés dans le plan de polarisation. Cette technique nécessite des champs forts qui (i) présentent une rotation du champ, qui va jouer le rôle d'aiguille tournante de l'horloge d'ionisation et (ii) qui dans leur profil temporel, maximisent à un instant du cycle optique, permettant de déclencher l'ionisation à un instant précis.

Streaking angulaire :

La première condition est illustrée en Figure 4.12. Comme nous le savons dans le régime d'ionisation tunnel, un champ fort abaisse la barrière de potentiel permettant l'ionisation tunnel d'un électron au travers de la barrière affinée. L'électron ainsi libéré est émis dans le continuum suivant la direction de l'abaissement, i.e. suivant la direction opposée au champ électrique \vec{E} . La Figure 4.12(a) montre l'évolution temporelle de ce champ polarisé circulairement.

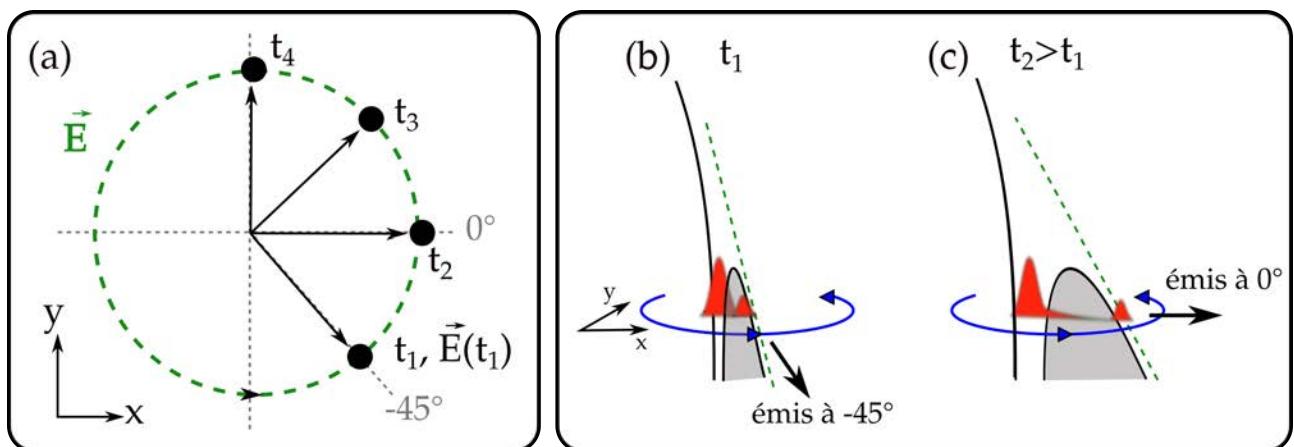


FIGURE 4.12 – (a) Balayage angulaire d'un champ électrique circulaire au cours du temps. Ici il n'y a pas de moment où le champ électrique laser est le plus intense, et donc pas d'instant privilégié d'ionisation. Les figures (b) et (c) montrent l'abaissement de la barrière de potentiel en différents instants t_1 et t_2 du champ permettant l'émission d'un paquet d'ondes électroniques à travers la barrière. La courbe bleue indique le sens de rotation du champ électrique.

Le vecteur du champ $\vec{E}(t)$ décrit un balayage angulaire au cours du temps illustré par les points t_{1-4} . Ainsi à chaque instant du champ, la barrière de potentiel (en 3D) est abaissée dans les différentes directions balayées. La Figure 4.12(b) montre le cas à t_1 où le champ pointe à -45° (par rapport à l'axe x défini en (a)). La barrière est donc abaissée dans cette direction et permet l'émission d'un électron dans le continuum à -45° . L'électron ionisé se propage ensuite dans le continuum et finit sa course sur le détecteur à un angle dicté par le potentiel vecteur $A(t'_1)$ à l'instant d'ionisation, soit à la sortie de la barrière tunnel à $t'_1 \leq t_1$.

À t_2 , un huitième de cycle optique plus tard, le champ électrique pointe à 0° induisant l'émission tunnel de l'électron dans cette même direction. Il sera détecté dans la direction de $-\vec{A}(t'_2)$ à la sortie du tunnel $t'_2 = t'_1 + T/8$.

Ainsi, l'angle lu sur la distribution de photoélectrons correspond à un instant précis d'ionisation dans le cycle. Cette correspondance entre instant d'ionisation et la direction de détection des électrons est assimilée à l'image des minutes sur le cadran d'une horloge mais à l'échelle attoseconde. Ici un tour complet de "l'horloge" (360°) correspond à la durée d'un cycle optique soit quelques fs (3.43 fs à 1030 nm et 2.67 fs à 800 nm).

Lancement de l'horloge attoseconde :

Pour pouvoir utiliser cette horloge de résolution attoseconde, il nous faut une origine ou référence de temps. Cette dernière est obtenue grâce à la variation du taux d'ionisation tunnel au cours du cycle.

Le taux d'ionisation tunnel dépend du potentiel d'ionisation de l'espèce, qui est fixé, mais également de la norme du champ électrique. En polarisation circulaire, l'amplitude du champ électrique ne varie pas au cours du temps, le taux d'ionisation tunnel Γ (équation 4.4) est donc constant. Ainsi la distribution d'électrons est circulaire et de même intensité de signal partout comme illustré en Figure 4.14(a)). Elle ne nous permet pas de pointer un instant particulier du cycle.

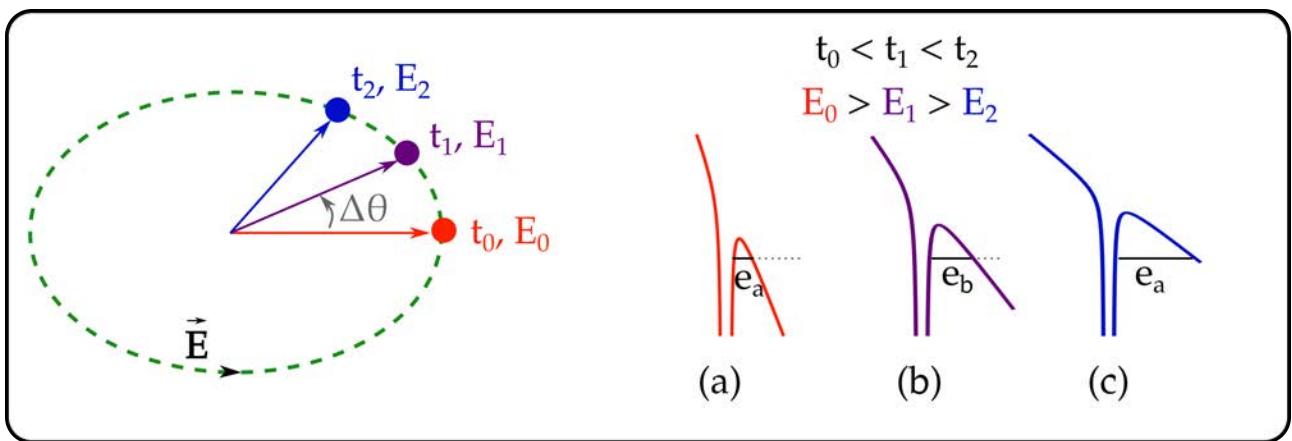


FIGURE 4.13 – Illustration de l'abaissement de la barrière de potentiel en fonction de l'amplitude E du champ pour une polarisation elliptique. L'épaisseur de la barrière est en I_p/E . Ainsi plus E est grand, plus la barrière est étroite et donc la probabilité d'ionisation plus forte.

Avec une polarisation elliptique, la situation est différente : le champ présente toujours une rotation au cours de cycle mais a son amplitude qui varie et présente deux maxima par cycle (tous les demi-cycles). La Figure 4.13 présente l'évolution du champ électrique elliptique au cours de son cycle ainsi que la variation induite de l'abaissement de la barrière de potentiel pour trois instants différents. À t_0 , le champ est maximal et l'épaisseur de la barrière de potentiel, environ égale à $I_p/E(t)$ est minimale (a). Cette situation correspond

à un taux d'ionisation tunnel maximal. Quand l'amplitude du champ diminue (t_1, t_2), l'épaisseur de barrière augmente et le taux d'ionisation diminue (b-c). La distribution de photoélectrons présente donc deux maxima correspondant au maxima du champ électrique (voir Figure 4.14(b)). Ici, l'axe où la PAD est maximale définit une direction qui servira de référence. Tout décalage angulaire de cette direction pourra être interprétée comme un délai d'ionisation (si l'on néglige le potentiel coulombien), le potentiel vecteur ayant pointé dans une direction différente correspondant à un instant différent de sortie de la barrière tunnel. Les délais d'ionisation attosecondes peuvent être ainsi mesurés, 1° étant équivalent à ~ 7 as à 800 nm. C'est l'*attoclock*. Typiquement les délais mesurés sont de l'ordre de quelques dizaines d'attosecondes.

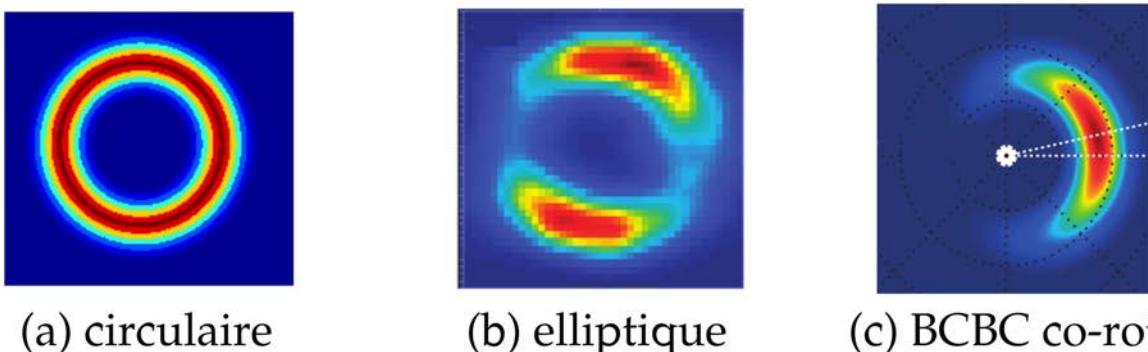


FIGURE 4.14 – PAD typique des champs circulaires (a), elliptiques (b) et BCBC co-rotatifs (c) dans le plan de polarisation. (b) et (c) sont utilisés pour les mesures d'*attoclock*. Les PAD montrées sont respectivement tirées de [Eckle et al., 2008] et [Torlina et al., 2015] (atome d'Hélium ionisé autour de $2.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ - soit un paramètre de Keldish autour de 1.3).

Comme nous avons pu le voir en ce début de chapitre, il existe des champs structurés qui présentent une optimisation des deux propriétés recherchées pour les mesures d'*attoclock*, soit un vecteur de champ en rotation au cours du cycle avec un nombre minimal de maxima. Le champs BCBC co-rotatifs (voir Figure 4.1) en sont un exemple qui présente un unique maximum. La distribution angulaire typique d'un champ BCBC co-rotatif est donnée en Figure 4.14(c). C'est ce type de champ que l'on utilisera dans la suite de cette partie.

4.5.2 Utilisation et propriétés de l'*attoclock*

Illustrons une application de l'*attoclock* en introduisant les paramètres de notre expérience. Prenons le cas d'un champ BCBC co-rotatif quasi-circulaire à 800 nm qui atteint son maximum à $t_0 = 0$ quand le vecteur du champ pointe à la verticale en Figure 4.15(a) (courbe verte). C'est donc à cet instant que la barrière est la plus étroite et donc que la probabilité d'ionisation est la plus grande.

En l'absence de délai tunnel (temps passé sous la barrière) et en ignorant l'interaction avec le potentiel moléculaire après le passage tunnel (approximation du champ fort), les électrons ainsi émis devraient être détectés suivant $-\vec{A}(t_0)$, soit à l'horizontale, orthogonalement au champ

électrique à t_0 (puisque $\overrightarrow{E}(t_0) = -\frac{d\vec{A}}{dt}|_{t_0}$). La distribution angulaire de photoélectrons (PAD) devrait donc pointer exactement à l'horizontale faisant un angle $\varphi_0 = 0$ entre le maximum de la distribution et l'axe p_x comme représenté dans la Figure 4.15(b). Ici la distribution présente cinq pics de photoélectrons (ATI) maximisant pour $p_y = 0$. Cette image illustre le cas d'un potentiel moléculaire plat qui n'influence donc pas l'attoclock.

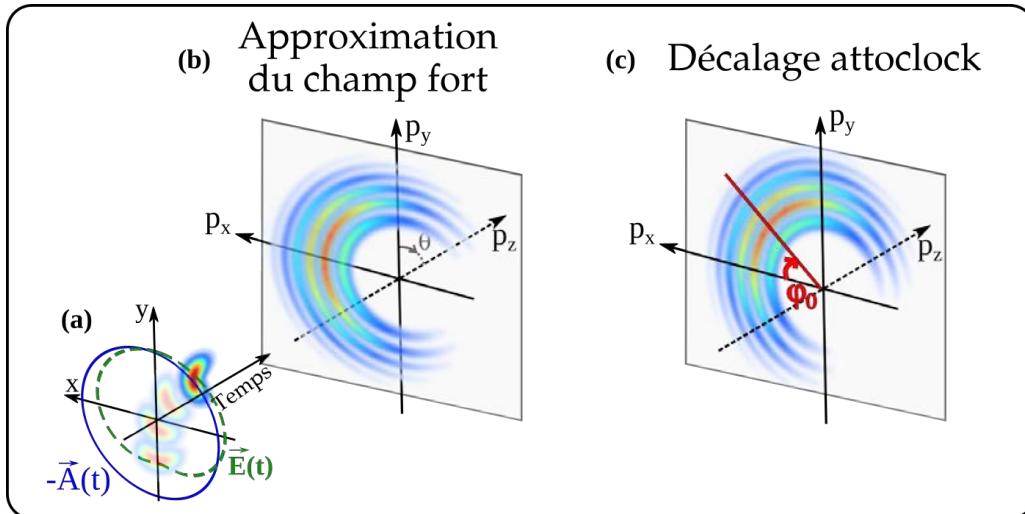


FIGURE 4.15 – Principe de l'attoclock avec un champ BCBC co-rotatif. En (a), des molécules aléatoirement orientées sont ionisées par un champ bi-circulaire bi-chromatique (BCBC) co-rotatif. $\vec{E}(t)$ est représenté en tracé discontinu vert. Le tracé continu bleu est l'opposé du potentiel vecteur $\vec{A}(t)$. Le plan de polarisation est (p_x, p_y) et le champ se propage suivant z . (b) Dans le cadre de l'approximation de champ fort, soit un potentiel moléculaire nul, la PAD des photoélectrons devrait pointer à $\varphi_0=0$ (soit $p_y=0$). (c) Décalage *attoclock* ou délai d'ionisation caractérisé par un angle de déflection φ_0 non nul. Tout écart à cette direction peut être interprété comme un délai d'ionisation ou décalage attoclock dû à (i) un temps de passage tunnel non nul, ou encore (ii) l'interaction de l'électron avec le potentiel ionique lors de la diffusion.

En réalité, on observe plutôt le cas illustré en Figure 4.15(c) où la PAD n'est pas maximal dans la direction de $-\vec{A}(t_0)$ mais se trouve déviée angulairement. L'observation de ce décalage angulaire de la PAD, caractérisé par un angle de *streaking* φ_0 non nul et que l'on associe à un délai d'ionisation peut avoir deux origines :

- (i) l'existence d'un délai tunnel ou de temps passé sous la barrière, signifiant que l'ionisation tunnel n'est pas un processus instantané.
- (ii) l'interaction entre l'électron ionisé et le potentiel ionique une fois sorti du tunnel, lors de sa diffusion dans le continuum.

Une étude théorique menée par [Tolrlina et al., 2015] et effectuée sur un système à un électron a tenté de comprendre l'origine de ce délai en testant les deux hypothèses précédentes. En remplaçant le potentiel coulombien de l'atome d'hydrogène (en bleu dans la Figure 4.16(a)) par un potentiel à courte portée, de type Yukawa (en rouge), ils ont pu tester l'effet du potentiel atomique sur la diffusion de l'électron après ionisation et comment cela se traduit en terme de décalage *attoclock*. La principale différence entre ces deux potentiels est qu'à la sortie du

tunnel, l'électron interagit plus longtemps avec un potentiel coulombien qu'avec un potentiel de Yukawa du fait de la courte portée de ce dernier. Par exemple, si l'électron sort de la barrière tunnel à -5 u.a. du noyau, le potentiel coulombien ressenti est non nul (-0.2 u.a.) bien qu'on soit sur les bords du potentiel. En revanche, à cette distance du noyau le potentiel de Yukawa est strictement nul. L'électron émis ne sera donc soumis qu'au champ électrique laser, l'approximation SFA est donc totalement valide.

La Figure 4.16 présente en (b) le résultat de calculs TDSE effectués dans le cas du potentiel atomique de base, soit coulombien. Chaque couleur représente le calcul pour une intensité laser différente. Avec un potentiel coulombien, on observe bien des distributions d'électrons avec un angle de *streaking* non nul (PAD non centrées à 0°) et variable avec l'intensité. La sous-Figure (c) présente les résultats obtenus pour un potentiel écranté de Yukawa où la partie à longue portée du potentiel atomique est supprimée, c'est à dire que le potentiel atomique est nul quand l'électron sort du tunnel. Dans ce dernier cas, on observe aucun décalage angulaire et ce quelque soit l'intensité. Toutes les PAD sont centrées à $\varphi_0=0^\circ$. La comparaison des Figures 4.16(b) et (c) montre que le décalage *attoclock* est entièrement dû à la diffusion dans le potentiel ionique à longue portée (coulombien) et donc qu'aucun effet *attoclock* ne provient du passage tunnel et que ce dernier peut être considéré comme instantané.

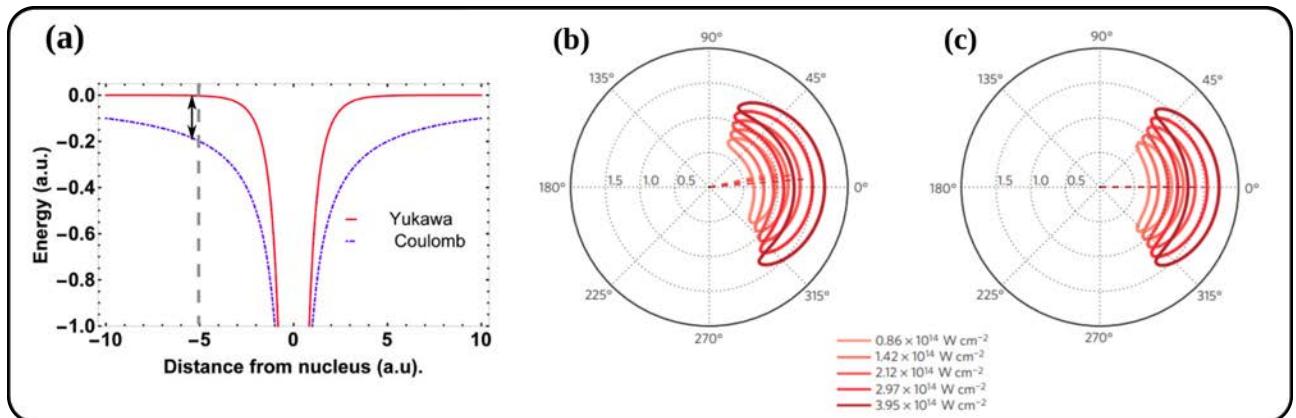


FIGURE 4.16 – (a) Représentation 1D d'un potentiel coulombien (violet) et d'un potentiel de Yukawa à courte portée (rouge). Image tirée de [Sainadh et al., 2019]. Comparaison des spectres de photoélectrons calculés par [Tirlina et al., 2015] par méthode de TDSE sur un atome d'hydrogène (b) et avec un potentiel à courte portée de Yukawa (c). Chaque couleur correspond à une intensité laser différente. Les calculs sont effectués avec une impulsion purement circulaire monocycle centrée à 800 nm. Dans le cas d'un atome hydrogénoidé avec potentiel de longue portée, on constate que plus l'intensité laser est importante plus φ_0 est faible. En effet, le potentiel vecteur est en compétition avec le potentiel atomique à longue portée. En (b) pour un potentiel atomique écranté, le décalage angulaire est nul à toutes les intensités montrant qu'aucun effet *attoclock* ne prend place, i.e. aucun délai est introduit au passage de la barrière tunnel.

Les investigations théoriques de [Tirlina et al., 2015] sont confirmées par les expériences de [Sainadh et al., 2019] qui montrent que la dynamique dans le continuum est l'effet dominant quant à l'origine des délais *attoclock*.

4.5.3 Vers un attoclock chiral

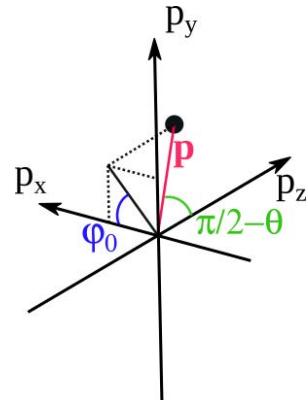
On comprend que l'*attoclock* est une méthode de choix pour étudier les dynamiques ultrarapides d'ionisation en champ fort. Nous utilisons ici la combinaison d'un champ laser fondamental polarisé circulairement et de sa seconde harmonique co-rotative [Mancuso et al., 2015, Mancuso et al., 2016], ce qui donne le champ bicirculaire introduit en Figure 4.15(a) dont les composantes sur **x** et **y** sont définies comme suit :

$$E_x = \sqrt{I_\omega} \sigma [\sin(\omega t) + \sqrt{r} \sin(2\omega t)] \quad (4.10)$$

$$E_y = \sqrt{I_\omega} [\cos(\omega t) + \sqrt{r} \cos(2\omega t)] \quad (4.11)$$

avec ω la fréquence du fondamental et I_ω son intensité, r le ratio d'intensité entre la seconde harmonique et le fondamental $I_{2\omega}/I_\omega$ et σ l'hélicité commune des deux champs. Dans cette étude $r = 0.1$ et $\sigma = -1$. La seconde harmonique en co-rotation provoque une modulation de l'amplitude du champ électrique maximisant à $t = 0$ et minimisant à $t = T/2$ (T étant la période du fondamental). La probabilité d'ionisation tunnel est donc maximale en $t = 0$ au maximum du champ.

L'*attoclock* est un effet observé dans le plan de polarisation (p_x, p_y). L'angle caractérisant le décalage attoclock dans ce plan est ici noté φ_0 défini entre le maximum de la PAD (composante de rayon p) et l'axe p_x . Les signaux chiraux quant à eux sont observés suivant l'axe de propagation p_z en comparant les électrons émis vers l'avant ($p_z > 0$) avec les électrons émis vers l'arrière ($p_z < 0$). On va donc ici considérer un autre angle θ qui définit l'angle d'éjection de l'électron par rapport au plan de polarisation avec $\theta > 0$ pour les électrons émis vers l'avant.



– Repère utilisé et définitions des angles φ_0 et θ pour un électron d'impulsion finale p .

Le principe de l'*attoclock* chiral est donc de mesurer les décalages angulaires φ_0 et de les comparer entre les électrons émis dans les hémisphères avant et arrière par rapport à la direction de propagation du laser **z**. Dans le cas de molécules chirales, ces décalages angulaires peuvent être asymétriques par rapport à l'angle d'éjection θ . En d'autres termes, pour un moment d'électron \vec{p} fixe, l'angle de *streaking* $\varphi_0(p, \theta)$ pour les électrons émis vers l'avant peut être différent de $\varphi_0(p, -\theta)$ pour ceux émis vers l'arrière. L'observable chirale est donc définie comme l'angle de *streaking* différentiel $\Delta\varphi_0^{f/b}(p, \theta) = \varphi_0(p, \theta) - \varphi_0(p, -\theta)$. Cet effet d'asymétrie dans le *streaking* angulaire dans les molécules chirales a été étudié en parallèle à nos travaux par [Fehre et al.,

2019].

Une autre observable chirale plus commune dans les études de dichroïsme de photoélectrons peut également être exploitée ici : il s'agit de l'asymétrie du nombre de photoélectrons émis vers l'avant et vers l'arrière pour des polarisations ayant un hélicité et ellipticité non nulle comme c'est le cas ici. Cette asymétrie est équivalente au PECD dans le cas de polarisation circulaire. On peut se demander si ces deux observables chirales – l'asymétrie du balayage angulaire ($\Delta\varphi_0^{f/b}(p, \theta)$), et l'asymétrie du nombre d'électrons éjectés – survivent à un écrantage du potentiel moléculaire par le champ fort. Autrement dit, ces effets ont-ils pour origine l'influence du potentiel chiral à courte portée ou à longue portée ? On peut déjà intuiter d'après les travaux de [Tirlina et al., 2015] et [Sainadh et al., 2019] que l'effet d'*attoclock* chiral ne survivra à priori pas à l'écrantage puis qu'il résulte de l'interaction avec le potentiel résiduel lors de la diffusion de l'électron dans le continuum. En revanche, nous n'avons aucune intuition quant au comportement de l'asymétrie du nombre de photoélectrons avec un potentiel écranté. La section suivante va donc s'intéresser à ces deux observables chirales et à leur évolution en passant d'un potentiel coulombien à un potentiel écranté de Yukawa en gardant à l'esprit que si au moins une des observables survit à l'écrantage, alors l'asymétrie observée résulterait d'une interaction sous la barrière tunnel. En mesurant à la fois le PECD et le décalage angulaire chiral dû à la rotation du champ électrique, nous tentons d'obtenir des signatures complémentaires de l'influence de la chiralité dans la dynamique d'ionisation.

4.5.4 Mesures expérimentales

4.5.4.1 Détails expérimentaux

Dans les expériences d'*attoclock* chirale datant de 2017 avant mon arrivée, le groupe a utilisé le laser Aurore du CELIA [Fedorov et al., 2020] opérant à 1 kHz centré à 800 nm délivrant des impulsions de 7 mJ/impulsion et de durée 26 fs. Le faisceau est divisé par une lame séparatrice 50%/50% à l'entrée d'un interféromètre de type Mach-Zehnder. L'un des deux bras est doublé en utilisant un cristal BBO de type I de 200 μm d'épaisseur. Par la suite, une paire de miroirs dichroïques permet d'éliminer le faisceau fondamental résiduel. Des lames quart d'onde motorisées ont été placées dans les deux bras pour contrôler indépendamment l'état de polarisation de chaque couleur. Toutes les réflexions suivantes sont effectuées à 0° pour éviter d'introduire des artefacts dans l'état de polarisation. Une paire de prismes fins est installée dans le bras de l'interféromètre à 800 nm permettant de contrôler finement le délai entre les deux couleurs. Les deux faisceaux sont recombinés par un miroir dichroïque et focalisés par une lentille $f = 30$ cm dans la zone d'interaction du VMI dans sa configuration de base.

La symétrie non cylindrique du champ bicirculaire en co-rotation ne permet pas d'effectuer l'inversion des distributions 2D obtenues par le VMI. Or l'étude *attoclock* nécessite de reconstruire la dimension manquante p_x pour accéder au plan de polarisation. On utilise donc ici la mé-

thode de reconstruction tomographique explicitée dans le chapitre 1. Brièvement, on enregistre un ensemble de projections 2D de la PAD des électrons pour différentes orientations du champ bi-circulaire BCBC par rapport à l'axe du temps de vol x . À partir de cet ensemble de PAD en 2D, la distribution réelle 3D des électrons $P(\vec{p})$ peut être reconstruite par transformée de Radon inverse.

4.5.4.2 Mesures dans la fenchone

La Figure 4.17(b) montre une coupe de la distribution 3D dans le plan de polarisation du laser (x, y) quand l'angle d'éjection θ vaut 0° (soit $p_z=0$). L'espèce ionisée est la (+)-fenchone présentée en Figure 4.17(a) avec un champ BCBC d'intensité $I_\omega \approx 4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $r \approx 0.1$. Dans le régime de champ fort, l'ionisation se fait principalement à partir de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO). En effet la probabilité d'ionisation décroît exponentiellement quand le potentiel d'ionisation augmente défavorisant l'ionisation depuis les orbitales plus internes. La PAD montre plusieurs contributions de pics d'ATI dont les maxima sont localisés à des orientations quelques peu différentes, soit à des angles de *streaking* $\varphi_{0,n}$ différents. Pour chaque ATI, on intègre la PAD sur la largeur du pic pour obtenir un signal 1D en fonction de φ et on en extrait l'angle $\varphi_{0,n}$ pour lequel la PAD maximise. Cette procédure est répétée pour les différents angles d'éjection θ par rapport au plan de polarisation. Ces valeurs sont reportées en Figure 4.17(c) pour les 5 pics d'ATI détectés.

L'orientation absolue du champ BCBC est inconnue. En accord avec les calculs dans l'approximation du champ fort, on va considérer que l'angle $\varphi_{0,n=5}(\theta = 0)$ est nul pour le dernier pic d'ATI visible ici soit pour $n = 5$.

Dans le plan de polarisation ($\theta = 0^\circ$), le décalage *attoclock* vaut $\sim 55^\circ$ pour le premier pic d'ATI, correspondant à un délai d'ionisation de l'ordre de 400 as. Plus l'ordre du pic d'ATI n augmente, plus l'angle de streaking $\varphi_{0,n}$ diminue quelque soit θ . Cette tendance à l'amortissement avec l'ordre du pic d'ATI nous semble intuitif et indiquerait que l'influence du potentiel ionique diminue pour les électrons plus énergétiques puisque ces derniers diffusent moins longtemps au voisinage du cœur ionique. Cependant, nous gardons à l'esprit que nous avons imposé que le pic d'ATI 5 ait un angle de *streaking* nul.

L'évolution de l'angle de *streaking* en fonction de l'angle d'éjection θ n'a jusqu'alors jamais été étudiée, et ouvre la porte à une vision nouvelle de la dynamique d'ionisation. En prenant le cas du pic d'ATI $n=1$, courbe rouge de la Figure 4.17(c), on remarque qu'entre les électrons émis dans le plan de polarisation et ceux émis à $\theta = 40^\circ$ de ce dernier, l'angle de *streaking* $\varphi_{0,n}$ diminue d'environ 40° . Plus on s'éloigne du plan de polarisation, plus l'effet *attoclock* diminue, bien que le potentiel moléculaire s'exprime plus fortement loin de ce plan de polarisation. On constate également que $\varphi_{0,n=1}(\theta = -40^\circ) \sim 30^\circ$ par rapport à 20° pour $\varphi_{0,n=1}(\theta = 40^\circ)$. Cette

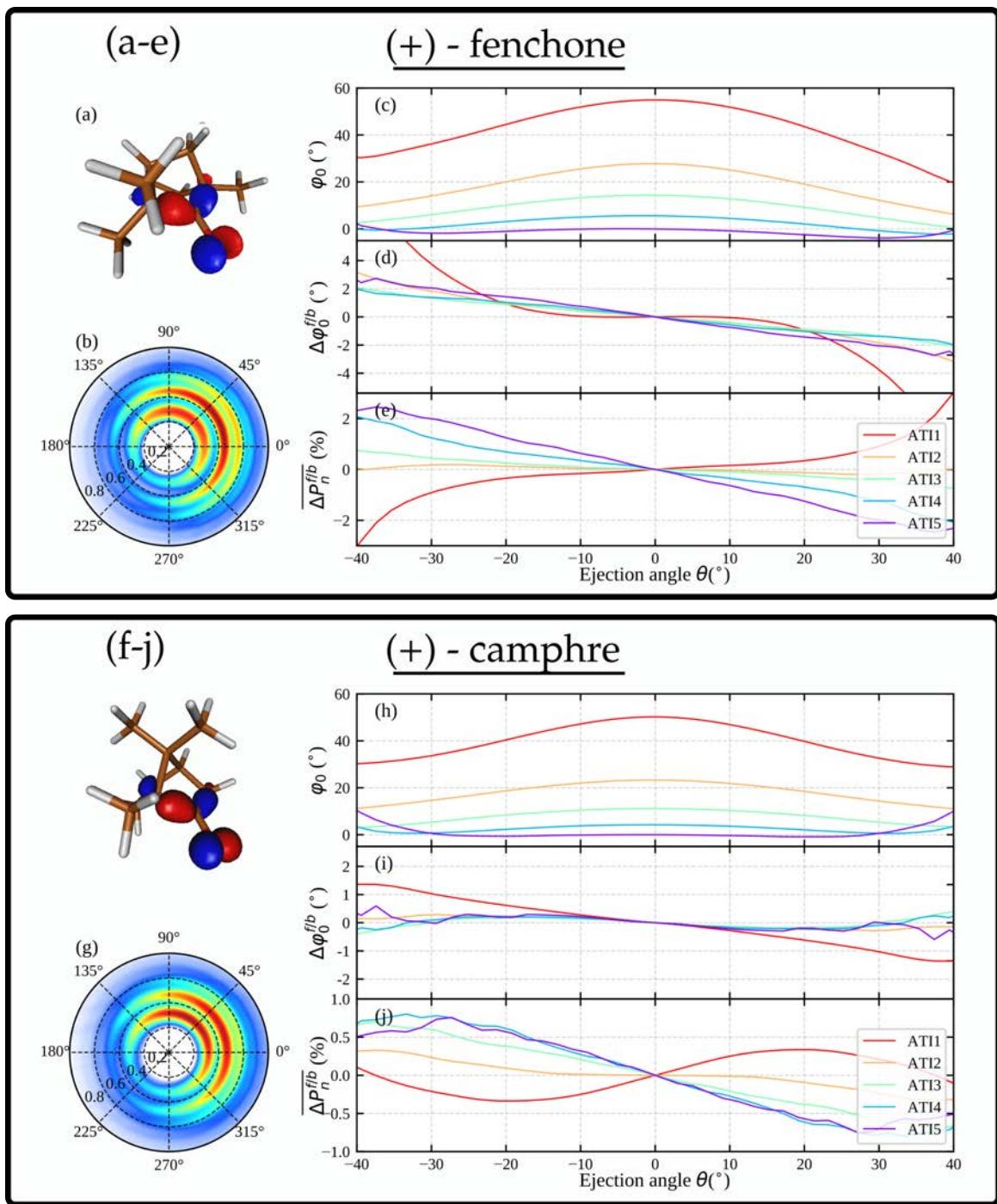


FIGURE 4.17 – Mesures expérimentales d’attoclock chiral dans la (+)-fenchone et le (+)-camphre avec $\omega = 800 \text{ nm}$ et $2\omega = 400 \text{ nm}$ tous deux circulaires en co-rotation et avec $I_\omega = 4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $r \approx 0.1$. (a) Structure moléculaire et plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) de la fenchone obtenue par calculs Hartree-Fock. (b) Distribution angulaire de photoélectrons dans le plan de polarisation (p_x, p_y) pour $\theta = 0$. Le rayon représente l’impulsion en unité atomique. (c) Angle de déflexion attoclock $\varphi_{0,n}(\theta)$ pour les pics d’ATI avec $n = 1$ à 5 (de rouge à violet) en fonction de l’angle d’éjection θ (angle dans le plan (p_y, p_z)). L’angle $\varphi_{0,n=5}(\theta = 0)$ a été fixé à 0° pour pallier au fait que le champ BCBC n’a pas un référencement absolu dans le référentiel du laboratoire. (d) Pour chaque pic d’ATI n , à partir de l’angle attoclock $\varphi_0(\theta)$, on trace la différence $\Delta\varphi_{0,n}^{f/b}(\theta) = \varphi_0(\theta) - \varphi_0(-\theta)$ de cet angle de déflexion attoclock dans le plan (p_x, p_y) . (e) Asymétrie avant/arrière du nombre d’électrons émis pour chaque pic d’ATI $\Delta P_n^{f/b}(\theta)$. Les Figures (f-j) sont les mêmes que (a-e) mais dans le cas de molécules de (+)-camphre. Ces mesures ont été réalisées par Samuel Beaulieu et analysées par Yann Mairesse.

situation asymétrique que l'on retrouve aussi dans les pics d'ATI suivants nous indique une sensibilité de l'angle de *streaking* à la chiralité. On extrait numériquement la phase de *streaking* asymétrique introduite comme suit :

$$\Delta\varphi_{0,n}^{f/b}(p, \theta) = \varphi_{0,n}(p, \theta) - \varphi_{0,n}(p, -\theta) \quad (4.12)$$

et on obtient une observable quantifiant l'influence de la chiralité dans la dynamique d'ionisation que l'on montre en Figure 4.17(d). Pour les pics d'ATI 2 à 5, on observe un comportement similaire où le *streaking* différentiel suit un tendance linéaire jusqu'à atteindre $\Delta\varphi_{0,n=2-5}^{f/b}(p, \theta = 40^\circ) = -3^\circ$. Pour le pic d'ATI 1 en revanche, le comportement est plus compliqué et le *streaking* différentiel asymétrique est bien plus important de l'ordre de -10° à $\theta = 40^\circ$. Ces mesures montrent bien que l'angle de *streaking* dans l'attoclock est asymétrique avant/arrière dans l'ionisation de molécules chirales.

Des mesures additionnelles dans la (-)-fenchone présentent un signe de l'asymétrie opposé et confirment que cette observable est bien chirale. On voit également que le comportement est différent pour un autre potentiel chiral comme peut l'être celui du camphre traité en Figure 4.17(f-j).

Une asymétrie avant/arrière du nombre de photoélectrons émis est également mesurée et représentée en Figure 4.17(e). L'asymétrie est premièrement définie en tout point, à la manière d'un PECD standard, comme suit :

$$\Delta P_n^{f/b}(\vec{p}) = \frac{2[P(p, \theta, \varphi) - P(p, -\theta, \varphi)]}{P(p, \theta, \varphi) + P(p, -\theta, \varphi)} \quad (4.13)$$

Il est plus pratique d'utiliser une version moyennée de cette grandeur, en intégrant notamment sur φ et sur la largeur énergétique du pic d'ATI. On note l'asymétrie moyenne $\Delta P_n^{f/b}(\theta)$ présentée en Figure 4.17(e) qui ne dépend plus que de l'angle d'éjection θ et de l'ordre du pic d'ATI considéré.

En tout premier constat, on remarque que l'asymétrie du pic d'ATI 1, en plus d'être plus conséquente que les autres ATI, est de signe opposé. Cette particularité fera l'objet de discussions par la suite. Pour les pics d'ATI 2-5, on observe un comportement quasi-linéaire de l'asymétrie moyenne en nombre de photoélectrons $\Delta P_n^{f/b}(\theta)$ avec l'angle d'éjection. On note une augmentation monotone de cette asymétrie avec l'ordre du pic d'ATI. $\Delta P_1^{f/b}(40^\circ)$ atteint 3% contre -2.4% pour $\Delta P_5^{f/b}(40^\circ)$.

4.5.4.3 Mesures dans le camphre

Les mêmes mesures sont réalisées dans le (+)-camphre et présentées Figure 4.17(g-j). Le camphre est souvent utilisé car associé à son isomère la fenchone pour illustrer la sensibilité du signal chiral observé à la structure moléculaire. On peut se rappeler ici des résultats expé-

mentaux de l'ESCARGOT où ces deux molécules ont été étudiées (voir Figure 4.9) dans ce but.

La sous Figure 4.17(g) montre un effet *attoclock* assez similaire à celui de la fenchone à première vue. Notamment l'évolution et la valeur de l'angle de streaking φ_0 est similaire dans les deux molécules et pour chacun des 5 pics d'ATI. Cette observation serait en accord avec [Torlina et al., 2015] stipulant que l'*attoclock* est un effet principalement sensible à la partie du potentiel moléculaire à longue portée qui se trouve être similaire pour la fenchone et le camphre.

Des différences plus notables sont observées dans la mesure différentielle de l'angle de *streaking* $\Delta\varphi_{0,n}^{f/b}(\theta)$ (i) et dans l'asymétrie moyenne $\overline{\Delta P_n^{f/b}(\theta)}$ (j), observables plus sensibles à la structure moléculaire. $\Delta\varphi_{0,n}^{f/b}(\theta)$ est plus faible dans le camphre que dans la fenchone culminant à -1.3° pour le pic d'ATI 1 et globalement nul pour les pics d'ATI suivants.

Le comportement de l'asymétrie de production d'électrons en fonction de l'angle d'éjections diffère aussi du cas de la fenchone. Prenons l'exemple du pic d'ATI 1 en rouge dans les graphiques (e) et (j) pour lequel la différence est frappante. Dans le cas de la fenchone, $\Delta P_1^{f/b}(\theta)$ est strictement croissante avec l'angle d'éjection et augmente abruptement quand on atteint $\theta = 40^\circ$ où l'on mesure une asymétrie moyenne de 3%. Dans le cas du camphre, $\Delta P_1^{f/b}(\theta)$ est plus faible, maximise à 0.4% pour $\theta = 20^\circ$ puis diminue pour les plus grands angles d'éjection jusqu'à changer de signe vers 40° . Le pic d'ATI 1 n'est plus celui présentant la plus grande asymétrie : les pics d'ATI 3,4,5 présentent une asymétrie atteignant 0.7° vers $\theta = 30^\circ$.

Cette situation est assez contre-intuitive. En effet l'ionisation à un photon [Nahon et al., 2016, Powis et al., 2008] ou multiphotonique [Beaulieu et al., 2016b, Müller et al., 2020] ont montré que généralement, l'amplitude de la réponse chirale diminue pour les électrons plus énergétiques (ATI d'ordres supérieurs), i.e. qui diffusent moins longtemps dans le potentiel chiral.

Dans nos mesures, le paramètre de Keldysh vaut $\gamma = 1.3$. On se trouve dans un régime tunnel non-adiabatique dans lequel l'influence du potentiel ionique sur l'électron émis est supposée faible. On note tout de même des effets de ce potentiel qui se traduisent par l'apparition d'une différence relative non nulle entre les angles de *streaking* des électrons émis vers l'avant et vers l'arrière. Les décalages *attoclock* sont principalement dus à la partie à longue portée du potentiel, faisant d'eux une observable peu sensible au potentiel à courte portée.

En revanche, la mesure d'une forte asymétrie avant/arrière en nombre de photoélectrons émis amène à se poser quelques questions : Quelle est son origine ? Est ce que l'asymétrie du nombre d'électrons émis provient d'un effet du potentiel à longue portée s'imprimant lors de la diffusion dans le continuum tout comme l'*attoclock* ? Où est-il plutôt lié à une influence du potentiel à courte portée qui se traduit par une asymétrie déjà présente à la sortie du tunnel, révélant une

dynamique sous la barrière sensible à la chiralité ?

4.5.5 Calculs d'attoclock chiral

Pour répondre à ces questions et comprendre l'origine de ces asymétries dans ce processus d'ionisation chirale en champ fort, des calculs de TDSE sont réalisés sur la Bernardine (molécule modèle présentée précédemment) en ionisation par un champ BCBC fort. Ces calculs ont été réalisés par Sylvain Larroque et Bernard Pons. Le potentiel ionique est présenté en Figure 4.18(a) dans le plan de polarisation (\mathbf{x}, \mathbf{y}) accompagné de la distribution angulaire de photoélectrons PAD en (b) obtenue pour $I = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $r = 0.1$. Cette intensité est plus faible que dans l'expérience en raison de soucis de non convergence des calculs pour de plus hautes intensités. La valeur de $\varphi_{0,n}(\theta)$ est déterminée comme étant le barycentre de la distribution du pic d'ATI sur φ .

La PAD présente 4 pics d'ATI qui maximisent à des orientations distinctes comme on peut le voir sur la Figure 4.18 (c). On retrouve nos observations expérimentales de la Figure 4.17. En effet, en se plaçant dans le plan de polarisation à $\theta = 0^\circ$, on observe des angles de *streaking* $\varphi_{0,n}(\theta = 0)$ significativement différents pour chaque pic d'ATI et qui diminuent avec l'ordre du pic d'ATI, le maximum étant pour le pic d'ATI 1 à près de 60° puis 40° , 30° et 7° respectivement pour les pics 2, 3, 4 (tendance en accord avec l'expérience). On observe également une dépendance de ce *streaking* en fonction de l'angle d'éjection θ pour le pic d'ATI 1, avec une diminution de $\varphi_{0,1}$ de près de 20° comme observé expérimentalement dans la fenchone et le camphre. Les pics d'ATI d'ordre supérieur présentent cependant un comportement plutôt constant avec θ sauf vers 40° où l'on décèle une diminution de l'ordre de quelques degrés, peu visible à l'oeil. Ce *streaking* est également asymétrique avant/arrière comme le montre la Figure 4.18(d) avec $\Delta\varphi_{0,2}^{f/b}(\theta = 40)$ atteignant jusqu'à -3.5° .

La tendance générale de ces trois observables en Figure 4.18(c-e) est qualitativement similaire à l'expérience Figure 4.17(c-e), à la différence près que le comportement particulier de l'asymétrie du *streaking* du pic d'ATI 1 n'est pas reproduit par la théorie. En revanche, $\Delta P_n^{f/b}(\theta)$ change bien de signe entre les pics d'ATI 1 et 2 puis augmente avec l'ordre du pic d'ATI, bien en accord avec l'expérience. Ce comportement spécifique au pic d'ATI 1 (en rouge) présentant une asymétrie du nombre de photoélectrons de signe opposé aux autres pics d'ATI plus énergétiques dans les Figures 4.17(e,j) et 4.18(e) peut être lié aux effets de diffusion dans le continuum qui dépend de l'énergie de l'électron émis. Les électrons de faible énergie sont émis pour un champ laser proche du maximum du champ électrique. De ce fait le tunnel sous la barrière est court (épaisseur minimale de la barrière à traverser) et leur sortie dans le continuum est encore à proximité du cœur ionique où l'effet du potentiel chiral reste conséquent. Les électrons de plus haute énergie sont émis quand le champ est plus faible et devront donc traverser un barrière de potentiel plus épaisse. À leur sortie de la barrière, ils seront plus éloignés du cœur ionique que les électrons de faible énergie et sentiront donc un potentiel chiral plus faible.

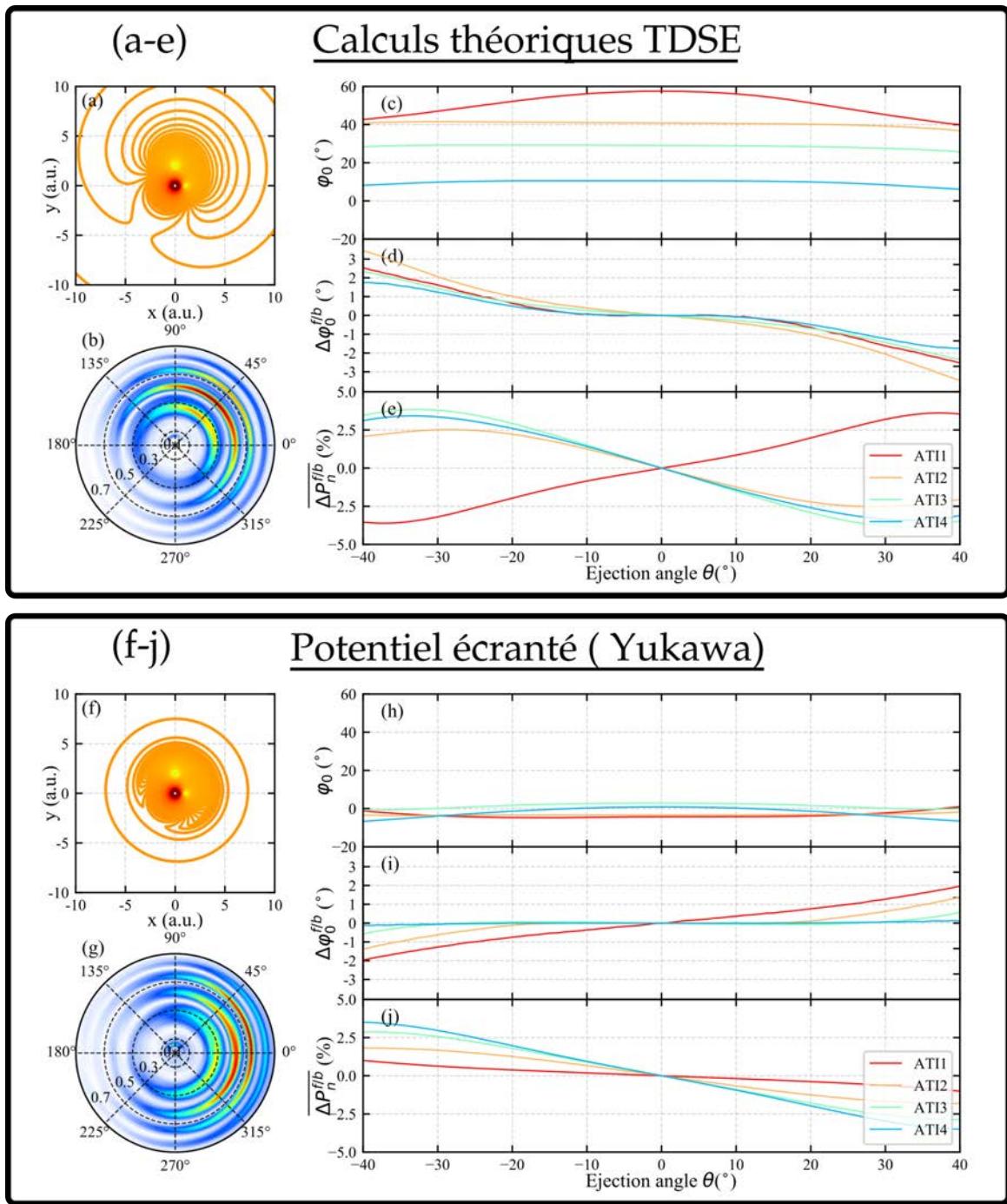


FIGURE 4.18 – Calculs d’attoclock chiral TDSE basés sur la Bernardine, notre molécule test pour les modèles chiraux avec un potentiel d’ionisation Ip proche de celle de la fenchone ou du camphre. Les calculs sont réalisés avec $\omega = 800$ nm et $2\omega = 400$ nm tous deux circulaires en co-rotation et avec $I_\omega = 2 \times 10^{13}$ W/cm² et $r = 0.1$. (a) Potentiel moléculaire de la Bernardine dans le plan de polarisation (p_x, p_y i.e. $\theta = 0$). (b) Distribution angulaire de photoélectrons dans ce même plan. Le rayon représente l’impulsion en unité atomique. (c) Angle de déflexion attoclock $\varphi_0(\theta)$ pour les 4 premiers pics d’ATI (de rouge à bleu) en fonction de l’angle d’éjection θ (angle dans le plan (p_y, p_z)). (d) Différence avant/arrière $\Delta\varphi_{0,n}^{f/b}(\theta)$ de cet angle de déflexion avec n l’ordre du pic d’ATI . (e) Asymétrie avant/arrière dans l’intensité des 4 pics d’ATI. Les Figures (f-j) sont les mêmes que (a-e) mais dans le cas d’un potentiel de Yukawa, soit un potentiel moléculaire écranté à longue portée.

Pour pouvoir distinguer les contributions des deux processus clés de l’ionisation en champ fort, à savoir le passage sous la barrière et la diffusion dans le continuum, un autre calcul TDSE

est présenté en écrantant la partie à longue portée du potentiel moléculaire chiral (potentiel de Yukawa). Cet écrantage permet l'extinction de l'effet chiral de la diffusion dans le continuum comme il fut proposé par [Tortlina et al., 2015]. Pour ce faire, le potentiel moléculaire est multiplié par un terme $\exp^{(-r-r_0)}$ qui décroît exponentiellement avec la distance à partir de $r_0 = 3.5$ a.u., pour la molécule test Bernardine dont l'étendue du squelette nucléaire vaut 3 unités atomiques. Ce potentiel à courte portée, présenté en Figure 4.18(f) est négligeable et quasi-nul au delà de $r = 7.5$ a.u. contrairement au potentiel coulombien en Figure 4.18(a).

Les résultats des calculs *attoclock* sont présentés en Figure 4.18(g-j). En observant les Figures 4.18(g,h), on remarque immédiatement que tous les pics d'ATI semblent pointer dans la même direction vers 0° et cet angle de *streaking* $\varphi_{0,n}(\theta)$ reste faible pour tous les angles d'éjection θ . Ce résultat est très similaire à l'étude atomique de [Tortlina et al., 2015] présenté en Figure 4.16. L'écrantage a donc une très forte influence sur l'angle de déflexion comme attendu. En regardant désormais les observables chirales $\Delta\varphi_{0,n}^{f/b}(\theta)$ et $\Delta P_n^{f/b}(\theta)$ en sous-Figures (i,j) respectivement, on constate un signal non nul pour les pics d'ATI 1 et 2 démontrant que l'écrantage de la longue portée du potentiel n'a pas annihilé tout effet chiral. Leur comportement est cependant différent, par exemple $\Delta\varphi_{0,1-2}^{f/b}(\theta)$ est de signe opposé au cas non éranté et de valeur plus faible pour les deux premiers pics d'ATI ($\approx 2^\circ$). Pour les pics d'ATI 3 et 4, il n'y a plus d'effet d'*attoclock* chiral et $\Delta\varphi_{0,3-4}^{f/b}(\theta)$ est nul. On peut penser que l'origine du $\Delta\varphi_{0,1-2}^{f/b}(\theta)$ non nul pour les électrons de plus faible énergie (ATI 1 et 2) provient du fait que ces électrons naissent le plus près du cœur ionique dans une zone où le potentiel n'est pas encore complètement écranté. On se trouve probablement sur les bords du potentiel de Yukawa où l'effet d'un potentiel résiduel s'imprime pendant la diffusion de ces électrons.

En revanche, la Figure 4.18(j) montre une forte asymétrie avant/arrière du nombre de photoélectrons $\Delta P_n^{f/b}(\theta)$ émis en fonction de l'angle d'éjection. Le pic d'ATI 1 ne présente plus un comportement particulier par rapport aux pics d'ATI d'ordre plus élevé et suit une tendance commune : l'asymétrie augmente avec l'ordre des pics d'ATI. Cette asymétrie atteint $\sim 3\%$ pour le pic d'ATI 4 à $\theta = -40^\circ$, similaire au cas non-écranté vu plus haut (sous-Figure 4.18(c)). En voyant la grande similitude dans le comportement et la valeur de $\Delta P_n^{f/b}(\theta)$ entre le cas écranté et le cas non écranté, on comprend que ce signal chiral asymétrique ne peut provenir que de la dynamique sous la barrière de potentiel, pendant le passage tunnel. $\Delta P_n^{f/b}(\theta)$ étant négatif dans l'hémisphère avant, on peut l'interpréter comme suit : les électrons émis dans l'hémisphère arrière sont favorisés par l'ionisation tunnel par rapport à ceux émis vers l'avant et ce, malgré l'orientation aléatoire des molécules.

Ici nous avons donc décelé une signature chirale de la dynamique sous la barrière tunnel qui se traduit par une asymétrie dans le nombre de photoélectrons émis vers l'avant ou vers l'arrière dans la direction de propagation de la lumière. Or, le processus d'ionisation tunnel étant un mécanisme purement quantique, les électrons émergeant du tunnel sont caractérisés par leur

fonction d'onde complexe. On peut donc se demander si en plus de la modulation d'amplitude, l'ionisation tunnel chirale ne pourrait pas également imprimer une asymétrie dans la phase du paquet d'ondes électronique.

4.6 Interférométrie et ESCARGOT 3D

En physique, la technique de choix pour caractériser des phases est l'interférométrie. Cette technique n'est pas restreinte au domaine optique. En effet, il est possible de détecter des interférences entre paquets d'ondes, notamment des paquets d'ondes électroniques (POE). Lors de l'ionisation par un champ laser intense, plusieurs processus d'interférences électroniques peuvent se produire [Faria and Maxwell, 2019]. Quelques exemples d'interférences intercycle et intracycle sont illustrés en Figure 4.19.

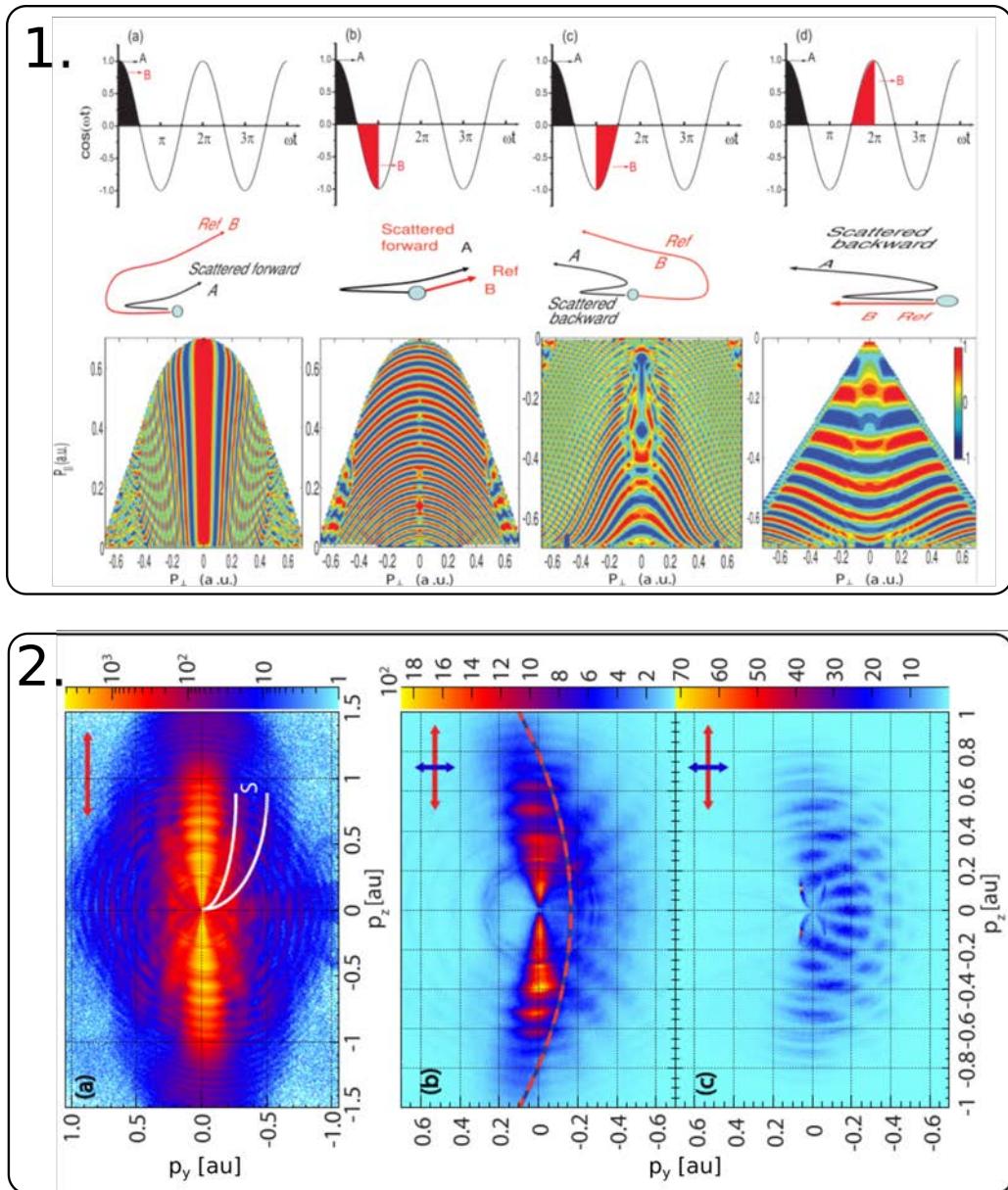


FIGURE 4.19 – 1. Différents types d'interférences intercycle et intracycle. A et B représentent deux trajectoires électroniques différentes qui interfèrent. Tiré de [Bian et al., 2011].

2. PAD de l'ionisation de l'argon en champ fort menant à des interférences représentées dans le plan de polarisation. Les champs utilisés sont indiqués par les flèches rouges et bleues.(a) Structure d'interférence *spider* en champ fort linéaire représentée par les deux lignes blanches. (b) Mesure d'interférences dans l'ionisation en champ fort à deux couleurs linéaires orthogonales (OTC) pour un champ en "8" ($\phi=-\pi/2$). Le profil $\vec{p}(t_f) = -\vec{A}(t_i)$ est présenté en courbe discontinue rouge et montre un "C". (c) Calcul QTMC pour le champ OTC. Tiré de [Richter et al., 2015].

Mesurer des phases induites sous la barrière et ainsi caractériser complètement l'influence de la chiralité sur la dynamique tunnel revient donc à mettre en place des schémas d'excitation de type interférométrique. Un interféromètre est naturellement créé lors de l'ionisation en champ fort : le premier bras correspondant aux électrons ionisés entre un zéro et un maximum du champ électrique et le second correspondant aux électrons ionisés au voisinage de ce maximum et le prochain zéro. Ce qui différencie ces deux quarts du cycle optique est leur potentiel vecteur ne pointant pas dans la même direction. Si on regarde les électrons finissant avec des p_y de même signe et issus d'un même demi-cycle optique (même signe du champ électrique), on peut différencier deux types d'électron :

- Le premier bras se constitue donc d'électrons qui s'éloignent directement de la molécule sous l'effet d'un champ laser de potentiel vecteur $\vec{A}(t_0)$.
- Alors que le deuxième bras représente les électrons dont la trajectoire est indirecte, c'est-à-dire qu'ils sont ramenés vers le cœur ionique par un changement de signe du potentiel vecteur avant de s'échapper et d'arriver sur le détecteur. Ce type de trajectoire a été introduite au chapitre 3.

Dans l'approximation du champ fort, soit quand $\vec{p}_f = -\overrightarrow{A(t_0)}$, ces deux familles d'électrons finissent avec la même impulsion finale donnant lieu à des interférences dans l'espace des impulsions.

Il n'est pas évident d'appliquer ce type d'interférométrie pour une expérience de chiralité. Les interférences sont typiquement observées en polarisation linéaire (Figure 4.19 2.(a)), car il faut que différents paquets d'ondes aient la même impulsion vectorielle finale \vec{p}_f , ce que le balayage angulaire interdit en polarisation circulaire. Cette limite semble être un obstacle à l'interférométrie chirale de photoélectrons puisque les signaux chiraux sont souvent obtenus par des champs circulaires. Cependant, [Richter et al., 2015] ont montré que des interférences existent dans l'ionisation avec des champs à deux couleurs de polarisations orthogonales OTC. C'est en fait le cas pour tous les champs électriques où le potentiel vecteur rebrousse chemin au cours du cycle. Les Figures 4.19-2.(b,c) présentent la mesure des motifs d'interférences dans le plan de polarisation pour champ en "C" accompagné d'un calcul CTMC (*Classical Trajectory Monte Carlo*). Nous avons précédemment vu que cette combinaison de champs OTC permettait également d'accéder à un signal chiral de photoélectrons (ESCARGOT). Nous allons donc combiner l'extrême sensibilité de ce signal chiral à l'interférométrie naturelle prenant place dans l'ionisation par un champ fort OTC dans l'idée de déterminer les informations de phase imprimée sous la barrière.

4.6.1 Régime d'acquisition du COLTRIMS

Pour réaliser cette expérience d'interférométrie chirale, il nous faut accéder à la distribution de photoélectrons à la fois dans le plan de polarisation et dans la direction de propagation du champ, qui est la dimension où la chiralité s'exprime. Il faut donc obtenir les distributions 3D

des photoélectrons. Comme nous avons pu le voir en chapitre 1 deux possibilités s'offrent à nous : la reconstruction tomographique ou la mesure directe par un spectromètre COLTRIMS. Il a été montré dans la thèse d'Etienne Bloch que dans le cas d'une ionisation par un champ OTC, c'est la mesure directe de la PAD 3D par un COLTRIMS qui est à privilégier par rapport à la reconstruction tomographique en raison de fines structures difficiles à résoudre. Il est donc plus intéressant de mesurer la distribution 3D réelle par COLTRIMS.

Comme décrit en section méthode, le spectromètre COLTRIMS peut s'opérer en deux modes : en coïncidence ou en mode d'acquisition continue. Ici la coïncidence n'est pas nécessaire puisque qu'on ne s'intéresse qu'à la distribution des photoélectrons. Travailler en détection d'électrons seuls nous permet d'augmenter la statistique et de réduire considérablement le temps d'acquisition.

4.6.2 Interféromètre et stabilisation

Pour obtenir une bonne statistique pour l'imagerie 3D (estimée à 100 millions de comptes ici), des acquisitions d'environ 17 minutes sont nécessaires à 100 kHz d'acquisition. En comparaison une projection avec une statistique suffisante est obtenue en 50 ms dans le VMI.

Avec des durées d'acquisition aussi longues, il ne fait plus sens de réaliser un balayage continu du délai comme nous l'avions fait dans le VMI pour la section 4.2. Les acquisitions sont donc ici réalisées pour différentes valeurs fixes du délai entre les deux couleurs. Ce type d'acquisition présente un nouveau défi puisque la phase relative doit être stabilisée sur la durée de l'acquisition afin d'obtenir la distribution en ϕ , phase relative entre les deux couleurs, la plus fidèle possible. La première étape est d'estimer la stabilité naturelle de l'interféromètre et les échelles de temps critiques sur lesquelles la stabilité est perdue. Si cette stabilité n'est pas suffisante (>17 min) selon nos critères nous pouvons tenter en premier lieu une stabilisation passive et réduisant les sources d'instabilités. Si la stabilisation passive ne suffit pas, il faudrait alors envisager la stabilisation active par boucle de rétroaction.

Afin d'évaluer la stabilité de l'interféromètre, il nous faut enregistrer le signal d'interférences. Pour ce faire, nous pouvons récupérer deux fuites du fondamental de même polarisation : (i) la faible réflexion à 1030 nm sur le miroir de recombinaison des deux bras et (ii) la faible transmission du 1030 nm au travers de ce dernier miroir dichroïque (voir Figure 4.20). À l'aide d'une caméra Thorcam, nous imageons la figure d'interférence entre ces deux faisceaux obtenue en les superposant temporellement et spatialement. Pour que la variation fine du délai par les prismes fins ne vienne pas perturber la figure d'interférence, il est judicieux de les déplacer après le miroir de recombinaison à partir duquel les fuites (i) et (ii) sont récupérées. Contrairement à la configuration précédente, les deux couleurs traversent la même épaisseur de prisme. Le délai se joue donc exclusivement sur la différence entre les indices de réfraction de la silice à 1030 nm et 515 nm.

Mais alors, quelle stabilisation vise-t-on ? D'après nos mesures et calculs du signal ESCARGOT,

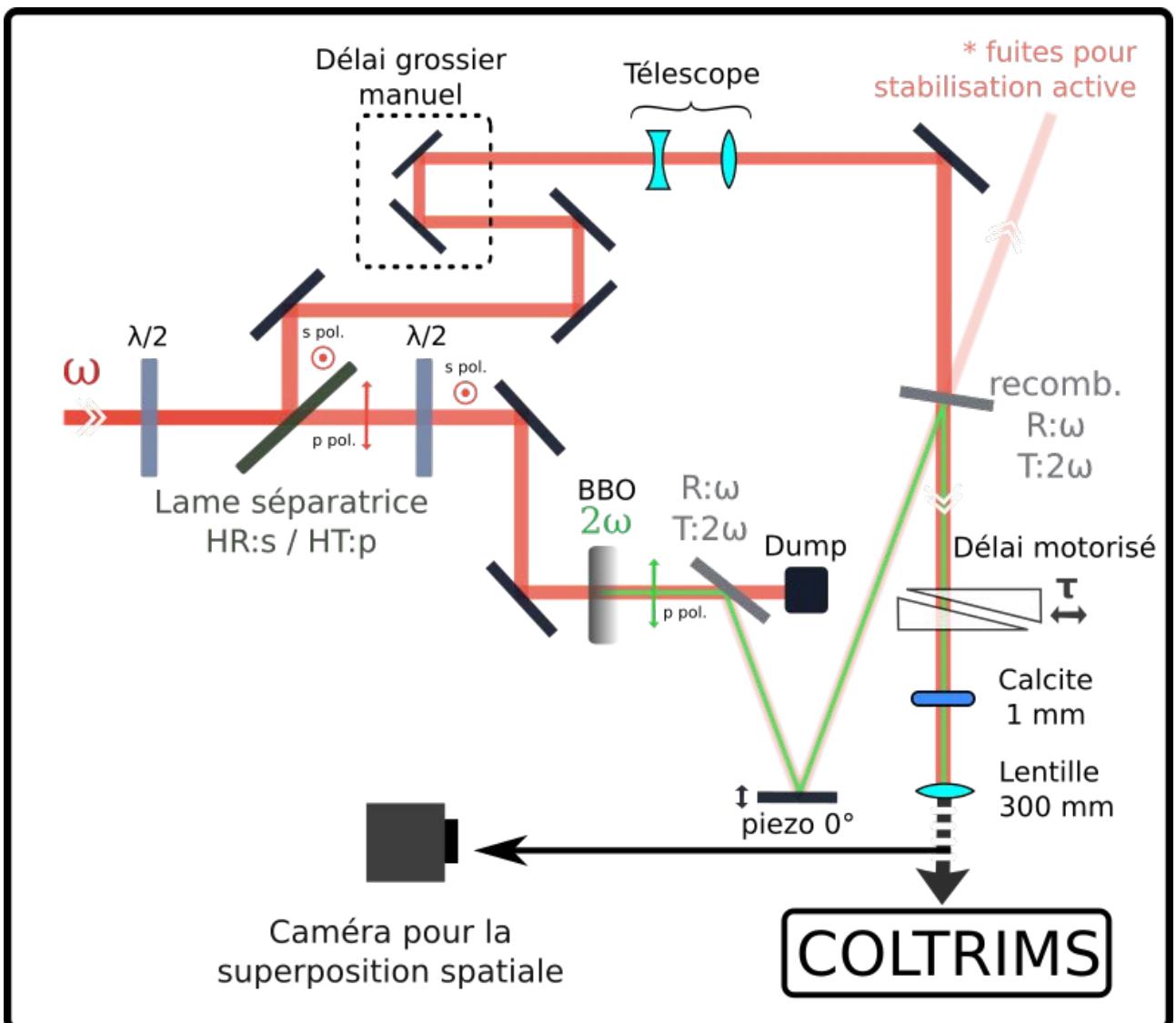


FIGURE 4.20 – Interféromètre pour la production d'un champ OTC et la visualisation du motif d'interférence. Ce schéma est compatible avec une éventuelle stabilisation active du délai. Les miroirs à réflexion maximale à 1030 nm sont représentés en noir tandis que les miroirs dichroïques R_{max}(1030 nm)/T_{max}(515 nm) sont représentés en gris. Les deux fuites produisant les interférences sont récupérées au niveau du miroir de recombinaison. Le délai est maintenant contrôlé après la recombinaison des faisceaux pour permettre la stabilisation active en parallèle des acquisitions.

nous avons observé que ce dernier pouvait changer significativement d'amplitude et de forme pour des phases relatives séparées de $\Delta\Phi_{\omega,2\omega} = \pi/8$ (voir Figure 4.21). Autrement dit, le délai doit être stabilisé à bien moins de 110 as ($T_{2\omega}/8$).

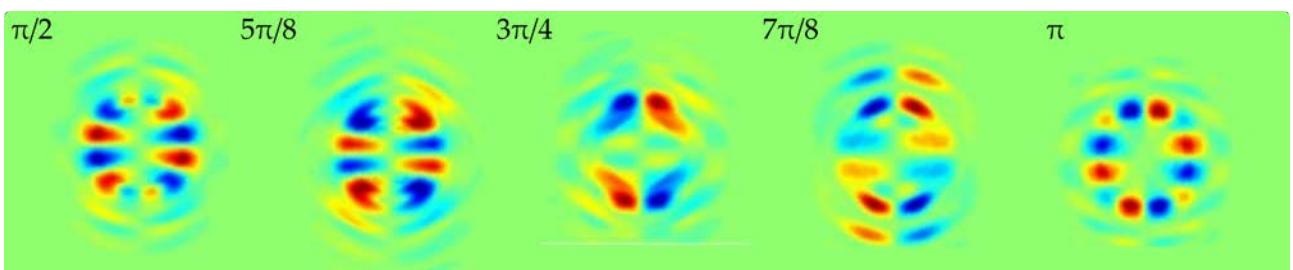


FIGURE 4.21 – Évolution du signal chiral théorique obtenu pour un champ OTC en fonction de la phase relative $\phi_{\omega,2\omega}$ entre $\pi/2$ et π par pas de $\pi/8$

Dans un premier temps, j'ai travaillé sur une stabilisation **passive** de l'interféromètre : Une série de mesures des franges d'interférences est réalisée sur quelques minutes et dans différentes conditions (Figure 4.22). À l'état brut, sans aucun effort de stabilisation, nous avons observé des fluctuations du délai de près de 1 fs sur 1 min 30 d'acquisition (a). La première implémentation pour tenter de réduire ces variations a été l'ajout d'un capot isolant l'interféromètre des perturbations du flux d'air. Les fluctuations du délai ont diminué d'un facteur 2. En augmentant la puissance de 10 à 20 W (c), on observe l'ajout d'un dérive conséquente de 1.5 fs en moins de 2 minutes. L'ajout d'optiques en transmission pouvant chauffer sous l'effet de la forte puissance telles que les prismes fins contribue également à une dérive du délai. Le dernier cas apportant une amélioration conséquente est l'éloignement du bloqueur de faisceau (d) de la transmission du premier dichroïque, recevant et diffusant le 1030 nm résiduel dans le bras doublé. Ces améliorations ont contribué à réduire la fluctuation du délai à environ 200 as pic-à-pic. Enfin nous avions également remarqué que lorsque les pompes turbo-moléculaire ou roots sont en marche, les vibrations venaient également perturber le délai de l'interféromètre. Nous avons donc ajouté des pieds absorbant les vibrations sous le plateau de l'interféromètre. Le délai demeure à ce stade trop instable pour effectuer des acquisitions longues à un déphasage précis. Nous n'avons donc pas d'autre choix que de passer à une stabilisation active avec boucle de rétroaction.

Contrairement aux faisceaux permettant le visionnage des interférences, les faisceaux principaux traversent différentes optiques après la recombinaison, notamment la lentille et le hublot d'entrée du COLTRIMS. Ainsi la superposition temporelle réalisée au niveau de la caméra de contrôle n'est pas naturellement au même délai que la superposition temporelle dans le COLTRIMS. Pour 1 mm de silice traversée, l'impulsion à 515 nm acquiert un retard de 83 fs ($n_g^{SiO_2}(1030\text{nm}) = 1.4627$ et $n_g^{SiO_2}(515\text{nm}) = 1.4877$) par rapport à l'impulsion à 1030 nm. Nous pouvons compenser ce délai en utilisant une épaisseur appropriée de lames de calcite (CaCO_3). En effet, en utilisant les propriétés de biréfringence de la calcite et le fait que les polarisations sont orthogonales, on peut compenser ces 83 fs en insérant 140 μm de calcite ($n_{g_o}^{CaCO_3}(1030\text{nm}) = 1.6643$ et $n_{g_e}^{CaCO_3}(515\text{nm}) = 1.5134$, soit un retard de 593 fs/mm pour l'impulsion à 1030 nm). Dans cette configuration, la superposition temporelle au niveau de l'observation des franges d'interférence et dans le COLTRIMS coïncident. Ceci va permettre l'implémentation d'une stabilisation active de la phase relative.

Le schéma de stabilisation active est présenté en Figure 4.23. Cette stabilisation se base sur la sensibilité de la teinte plate aux petites variations de délais ou différence de marche. L'évolution de la teinte plate est présentée en (b) quand on change le délai. À l'aide d'un iris, on peut restreindre l'observation à la tache centrale uniquement. L'intensité de cette tâche varie sinusoïdalement avec le délai (c) et un délai d'une période optique se traduit par un oscillation du signal électrique. Une partie du signal est envoyé sur la caméra comme précédemment et l'autre partie est envoyée sur une photodiode (a). La

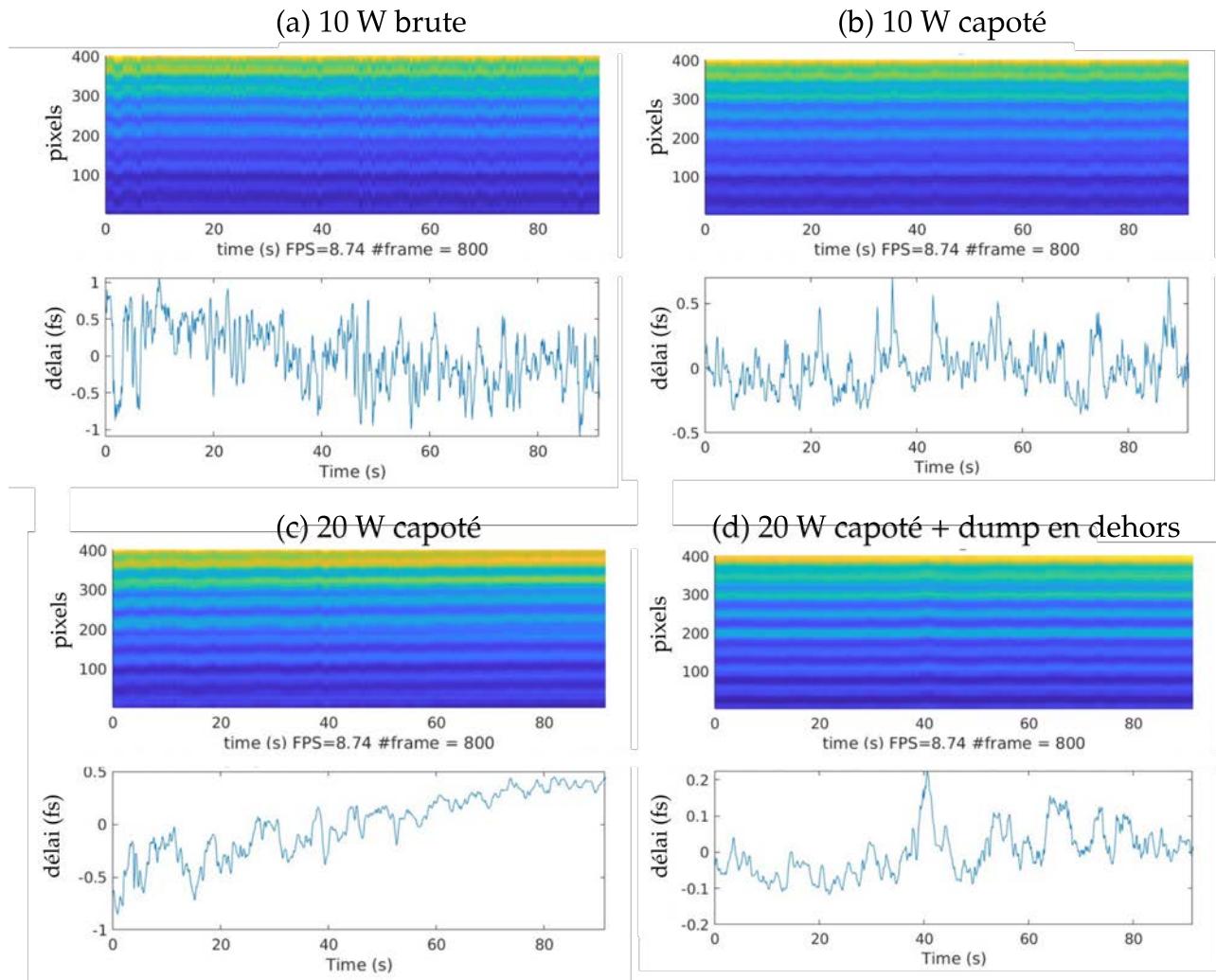


FIGURE 4.22 – Stabilité des interférences au cours du temps dans 4 cas : (a) Stabilité naturelle en envoyant 10 W dans l’interféromètre. (b) Amélioration de la stabilité en ajoutant un capot au dessus de l’interféromètre. (c) Stabilité en augmentant la puissance à 20 W. (d) Stabilité à 20 W après avoir éloigné le 1030 nm résiduel du bras doublé (par un dump ou bloqueur de faisceau) en dehors de l’interféromètre. Le délai est obtenu à partir de la phase du profil d’interférence à chaque instant (phase du pic de la transformée de Fourier du signal).

photodiode émet un signal électrique proportionnel à l’intensité lumineuse reçue. Ce signal électrique est par la suite envoyé à un oscilloscope, pour observer et mesurer ce signal, et à un correcteur PID (Proportionnel-Integral-Dérivateur) qui va contrôler le miroir monté sur piezoélectrique et ainsi ajuster le délai. Pour ajuster le délai, il faut définir un point de fonctionnement. On se place donc entre la teinte claire (maximum de signal) et la teinte sombre (minimum). Autour de ce point de fonctionnement défini en rouge (c), la variation du signal est la plus sensible au délais (dépendance linéaire), contrairement au voisinage des extrêmes. Ainsi de très faibles variations de délais se traduiront par une variation d’intensité lumineuse conséquente et suffisante pour générer un signal de correction par le PID. En réalité, seule une correction proportionnelle était nécessaire pour stabiliser le délai. Sur un enregistrement de 2 heures, on enregistre un écart type de 48mV pour une amplitude d’oscillation de 1.95V, soit 2.5%. On peut donc estimer une stabilisation à 86 as près ($\pi/20$ en terme de phase relative) et aucune dérive continue de phase. Bien que

les acquisitions ne duraient que 17 min, la platine piézoélectrique restait asservie des heures durant.

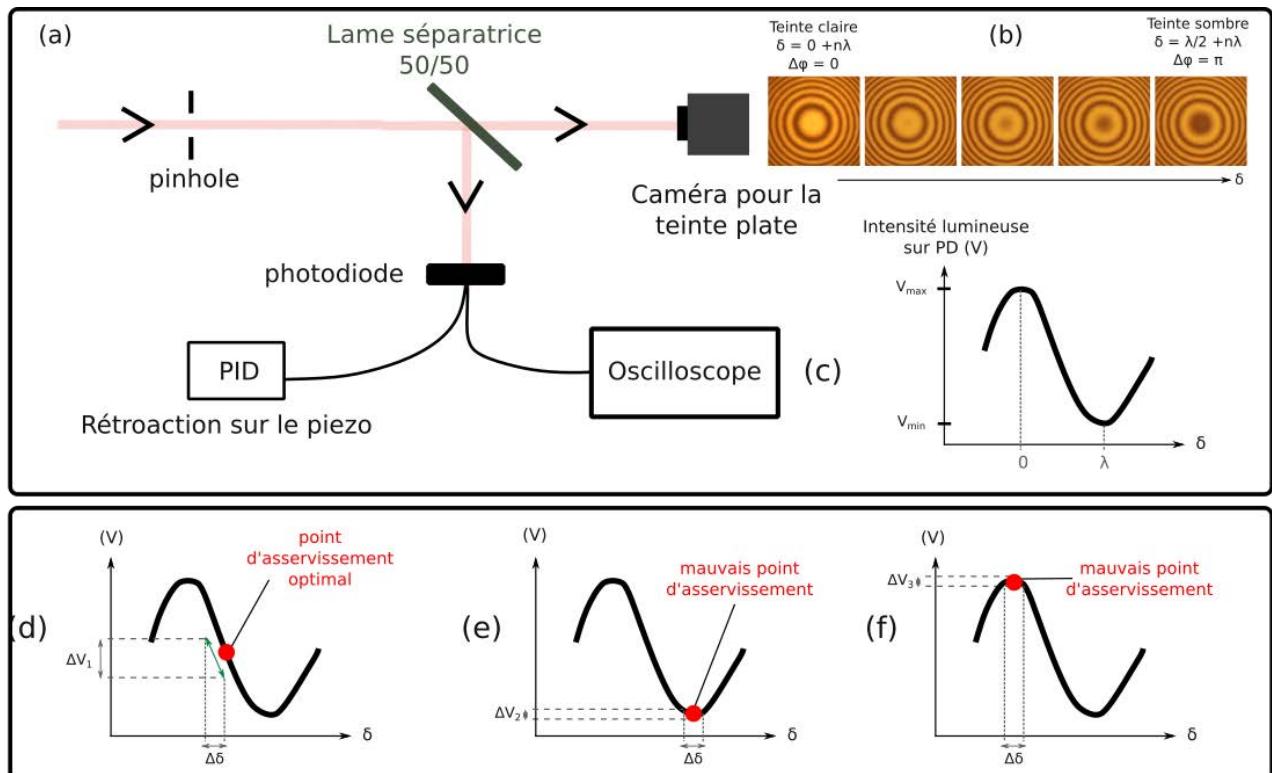


FIGURE 4.23 – (a) Schéma de la stabilisation active. Les deux fuites à 1030 nm et dans le même état de polarisation sont divisées par une lame séparatrice 50/50. Une partie est envoyée à une caméra qui observe la teinte plate. (b) Évolution de la teinte plate en fonction du délai ou différence de marche δ entre les deux bras, oscillant entre une teinte claire au centre quand les deux bras sont en phase et une teinte sombre pour une opposition de phase. L'iris sélectionne uniquement la tache centrale de la teinte plate. L'autre partie du signal est envoyée sur une photodiode connectée à un oscilloscope pour monitorer le signal. (c) L'intensité lumineuse de la tâche centrale est convertie en signal électrique qui décrit une oscillation en fonction du délai. Un point d'asservissement est sélectionné dans la zone de linéarité de la courbe (d) et un signal de correction est envoyé à la platine piézoélectrique via un PID. Les figures (e) et (f) montrent des mauvais choix de point de fonctionnement pour la boucle de rétroaction sur la platine piézoélectrique.

Pour la réalisation de ces mesures, nous avons surveillé en permanence la stabilisation du délai (écart-type sur l'oscilloscope), la stabilité des puissances ainsi que la superposition spatiale au début et à la fin de chaque scan.

4.6.2.1 Mesures dans le COLTRIMS

La Figure 4.24(a) présente les distributions angulaires de photoélectrons 3D, notées $P(\mathbf{p})$, enregistrées par un COLTRIMS (fonctionnement voir Chap.1) lors de l'ionisation de molécules de (+)-fenchone par un champ OTC. On montre également le signal asymétrique 3D de cette distribution de photoélectrons dans le cas d'une ionisation par un champ en "8" en haut et d'un champ OTC en "C" en bas (correspondant respectivement à une phase de $\phi = \pi/2$ et π sur la composante à 2ω). Cette acquisition est faite avec le système laser Blastbeat délivrant des impulsions de 135 fs centrées à 1030 nm et à une cadence de 166 kHz. Ici l'intensité du champ

vaut $I_\omega \approx 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ et $r \approx 0.1$. Le paramètre de Keldysh associé au régime d’interaction vaut $\gamma \approx 3$ indiquant un régime d’ionisation plutôt multiphotonique mais proche du régime non adiabatique d’ionisation tunnel à $\gamma \sim 1$. En raison d’artefacts d’imagerie, les mesures n’ont pas pu être conduites à plus forte intensité.

Expérience

Calculs

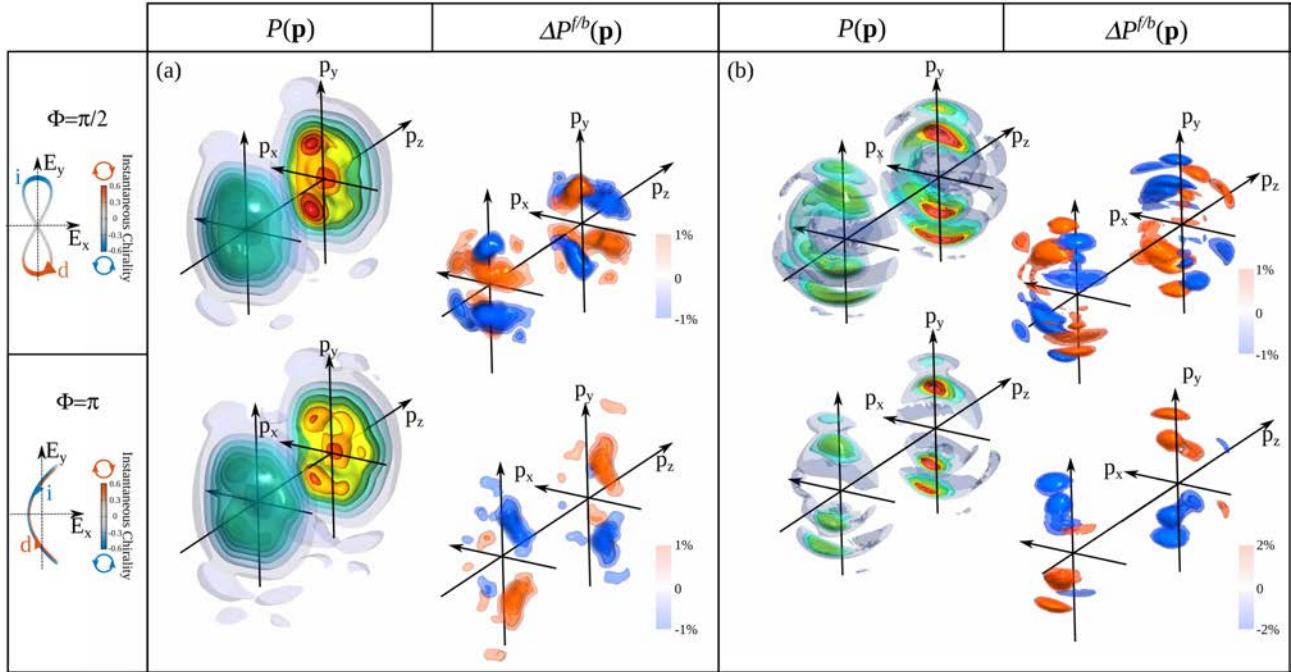


FIGURE 4.24 – Mesure (a) et calculs (b) de l’ionisation chirale par un champ OTC à $I_\omega \approx 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ et $r \approx 0.1$. (a) Mesure de la PAD 3D $P(\mathbf{p})$ et de l’asymétrie avant/arrière $\Delta P^{f/b}(\mathbf{p})$ pour la (+)-fenchone dans le cas d’un champs OTC "8" en haut et "C" en bas, respectivement $\phi = \pi/2, \pi$. Notons que dans l’expérience la phase absolue ϕ n’est pas calibrée et que c’est seulement à travers les images de la PAD que cette phase est retrouvée.

Quand la phase relative ϕ entre les deux couleurs vaut $\pi/2$ et que le champ OTC prend une forme temporelle en "8", on remarque une asymétrie suivant p_x dans la PAD. La forme de la distribution tend en principe à reproduire la forme décrite par l’opposé du potentiel vecteur $-\vec{A}(t)$ décrivant ici un "C". La forme de "C" n’est pas décrite ici par les points où la PAD maximise (les trois points rouges) mais par la forme d’ensemble de la PAD. Pour confirmer cet assignement, la Figure 4.25 montre les projections 2D de la distribution 3D enregistré avec le COLTRIMS pour différentes phases relatives ϕ , soit différents profils de champ OTC. Les deux premières lignes montrent respectivement le champ OTC $\vec{E}(t)$ et le potentiel vecteur $-\vec{A}(t)$ correspondant. Un tracé discontinu blanc sur les projections en troisième ligne sert de guide pour identifier la forme du potentiel vecteur dans la PAD.

Dans le cas (a), la PAD semble refléter le profil en "C" de $-A(t)$ pour $\phi = \pi/2$ avec la PAD piquée vers les $p_x < 0$ et creusée pour le $p_x > 0$. Cette forme correspond bien à l’opposé du potentiel vecteur tracé plus haut. La panneau (e) montre bien le comportement exactement opposé lorsque l’on se place à $\phi = 3\pi/2$ quand le potentiel vecteur décrit un "C" opposé au cas (a). On remarque que globalement la PAD suit bien la forme de l’opposé du potentiel

vecteur comme c'est le cas dans les panneaux (b,c,d) qui montrent des formes de "8" plus ou moins écrasées d'un côté puis de l'autre. Cette bonne adéquation de la forme de la PAD avec l'opposé du potentiel vecteur nous indique que notre régime d'ionisation présente quelques caractéristiques du champ fort bien que $\gamma > 1$.

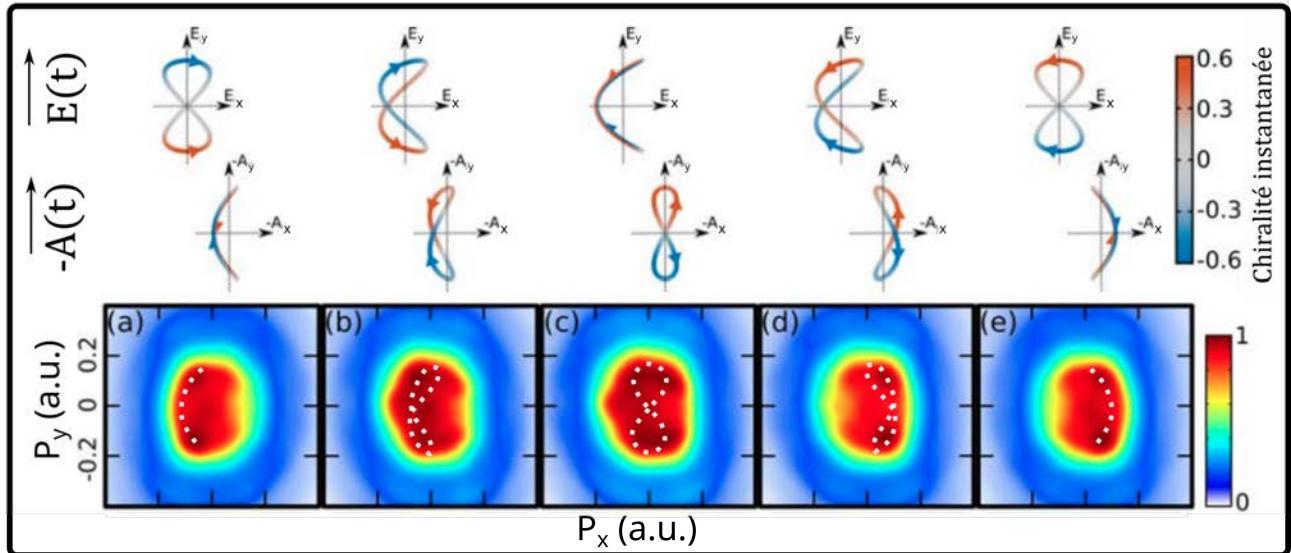


FIGURE 4.25 – Projections 2D de la PAD 3D expérimentale dans la (+)-fenchone. La première ligne montre les champs OTC pour différentes phases ϕ de $\pi/2$ à $3\pi/2$ par pas de $\pi/4$ allant d'un profil de "8" à un "C" puis "8" inversé. La deuxième ligne montre l'opposé du potentiel vecteur pour chaque profil de champ. La forme de ce potentiel vecteur devrait se refléter dans la distribution 2D de photoélectrons en troisième ligne. Le tracé discontinu blanc sert de guide. Figure inspirée de la thèse d'Etienne Bloch.

L'asymétrie 3D présentée en Figure 4.24(a) est définie comme suit :

$$\Delta P^{f/b}(\mathbf{p}) = \frac{2[P(p, \theta, \varphi) - P(p, -\theta, \varphi)]}{P_{max}} \quad (4.14)$$

avec P_{max} l'intensité maximale de la PAD-3D $P(\mathbf{p})$. Pour $\phi = \pi/2$, l'asymétrie 3D mesurée montre deux franges avec une alternance de signe le long du pic principal de photoélectrons. Ceci montre bien que des interférences sont en jeu dans ce type d'ionisation et qu'elle se manifestent beaucoup plus clairement dans la partie asymétrique du signal. Comme nous l'avons précédemment observé, outre l'asymétrie classique le long de p_z , l'ESCARGOT fournit un signal qui est antisymétrique suivant p_y , la direction de polarisation du fondamental témoignant ainsi des chiralités opposées ressenties par les électrons arrivant dans les hémisphères haut et bas du détecteur. Pour $\phi = \pi$, la PAD 3D est plus symétrique selon p_x due à la forme en "8" du potentiel vecteur. L'asymétrie 3D quant à elle se retrouve bien plus piquée et localisée suivant p_y avec un motif d'interférence moins défini et plus faible en amplitude.

En comparaison avec ces résultats expérimentaux, des calculs TDSE sur la Bernardine sont réalisés par Bernard Pons et Sylvain Larroque dans les mêmes conditions que l'expérience. Ces résultats présentent un bon accord qualitatif avec les mesures : la forme de la PAD suit la forme de $-\overrightarrow{A(t)}$, l'asymétrie 3D est fortement sensible à la forme du champ, soit au déphasage entre

les deux couleurs et enfin l'asymétrie est structurée pour $\phi = \pi/2$ alors qu'elle est très piquée suivant p_y pour $\phi = \pi$.

Cette comparaison expérience/calculs nous amène à tirer les conclusions suivantes :

- Il est primordial de reconstruire la distribution 3D des photoelectrons pour mieux comprendre les interférences prenant place entre les électrons directs et indirects.
- Le signal chiral 3D est très sensible au déphasage entre les deux couleurs du champ OTC. Cela suggère que la chiralité instantanée joue un rôle considérable dans la dynamique de photoionisation et confirme l'intérêt de la technique l'ESCARGOT.
- Dans un second temps, l'apparition de franges dans le plan (p_x, p_y) de l'asymétrie 3D quand le champ OTC forme un "8" témoigne de la sensibilité du signal chiral aux effets d'interférence.
- Enfin, l'accord correct obtenu entre résultats expérimentaux et calculs théoriques confirme que notre simple molécule modèle est capable de rendre compte de manière fidèle, bien que qualitative, de l'interaction d'un système chiral avec un champ OTC.

La suite de ces travaux s'appuie donc uniquement sur ce modèle théorique pour avancer dans l'étude de l'interférométrie chirale en régime de champ fort.

Les calculs de type TDSE permettent une description précise du processus si tant est que le potentiel moléculaire est bien décrit, mais ont l'inconvénient de ne pouvoir fournir d'indications sur le mécanisme sous-jacent. Or, on souhaiterait pouvoir "découper" le processus en champ fort en une partie dynamique sous la barrière et dynamique de diffusion longue portée. Un tel découpage est naturellement effectué dans le modèle SFA, mais celui ci n'intègre aucune influence du potentiel moléculaire, et donc de la chiralité. Un modèle mixte a donc été développé par Shaked Rozen et Yann Mairesse, pour étudier l'influence de la chiralité dans les différentes étapes du processus d'ionisation.

4.6.3 Suite et détermination de la phase et de l'amplitude imprimée sous la barrière

Afin d'évaluer la sensibilité de la figure d'interférence à la chiralité instantanée, ils utilisent une approche qualitative en introduisant une perturbation qui est sensible à la chiralité dans les calculs de SFA. Pour ce faire, ils imitent l'effet d'un champ chiral combiné à un potentiel moléculaire chiral dans la probabilité d'ionisation en introduisant une amplitude et une phase antisymétriques perturbatives suivant p_z dans l'expression des chemins quantiques électroniques. Ils obtiennent ainsi une base de motifs d'interférences dans la partie asymétrique du signal dont l'origine est connue et distinguée en quatre catégories : l'impression (i) d'une amplitude sous la barrière, (ii) d'une amplitude dans le continuum, (iii) d'une phase sous la

barrière ou (iv) d'une phase dans le continuum. Le modèle obtenu par calcul SFA chiral est ensuite comparé au calcul TDSE réalisé sur la Bernardine avec un potentiel écranté. En effet, nous avions vu dans le début de cette section avec l'*attoclock* chiral que l'influence de la chiralité sur la dynamique électronique dans le continuum disparaît dans les molécules dont le potentiel est écranté à longue portée. Ainsi les molécules écrantées par un potentiel de type Yukawa sont une cible de choix pour isoler la dynamique tunnel sous la barrière. Ils décident donc d'étudier l'ionisation tunnel dans une Bernardine écrantée ($I_p = 7.2$ eV) avec un champ fort OTC.

La Figure 4.26(a,e) montre les projections dans le plan de polarisation de la PAD 3D obtenue par calculs TDSE dans le cas d'un champ en "8" et d'un champ en "C" avec $I_\omega = 5 \times 10^{13}$ W/cm² et $r = 0.1$. La Figure 4.26(c,g) montre l'équivalent obtenu par calculs en approximation du champ fort (SFA). Ces deux projections de distributions angulaires, montrant un profil d'interférences dans le plan de polarisation obtenus par TDSE et par SFA, sont en très bon accord. La partie asymétrique du signal est obtenue en antisymétrisant la PAD dans la direction de propagation du champ **z** (avant/arrière) et dans la direction de polarisation du fondamental **y**. Le signal asymétrique que l'on regarde ici est une coupe dans le plan de polarisation (**x,y**) de la distribution 3D que l'on a antisymétrisé. Puisque les PAD sont en bon accord entre les calculs TDSE et les calculs SFA, on peut comparer la partie asymétrique du signal obtenue par les calculs TDSE (b) et SFA (d).

En effet on peut regarder l'asymétrie $\Delta P_{TDSE}^{f/b}$ et tenter d'identifier les contributions majeures à l'origine de cette asymétrie à partir de nos quatre motifs de référence $\Delta P_{SFA}^{f/b}$ obtenus par perturbation chirale dans les calculs SFA. Cette comparaison est effectuée pour chaque pic d'ATI sauf pour le pic d'ATI 1 pour lequel la figure d'interférence est trop contractée autour de $\mathbf{p}=0$. Les Figures 4.26(b,d) et (f,h) montrent donc l'exemple du pic d'ATI 2 pour les champs en "8" et en "C" respectivement.

En observant rapidement l'asymétrie avant/arrière $\Delta P_{TDSE}^{f/b}$ sur l'image (b) dans le cas d'un champ électrique en "8", on identifie assez rapidement un effet d'**amplitude** dans le **continuum** comme étant la contribution principale de cette figure d'interférence (encadré en rouge en (d)). Cette asymétrie proviendrait donc de la diffusion de l'électron dans le faible potentiel chiral résiduel à longue portée après écrantage.

En changeant la forme du champ en traitant maintenant le cas d'un champ OTC en "C", l'identification est un peu moins directe mais le nombre de noeuds nous indique déjà qu'il s'agit d'un effet de phase cette fois (Figure 4.26(f,h)). Enfin l'antisymétrie suivant p_x indique qu'il s'agit plutôt d'un effet de phase chirale induite sous la barrière et non d'un effet dans le continuum (symétrique suivant p_x).

En comparant le résultat exacte du TDSE avec les 4 réponses SFA, on remarque que l'origine

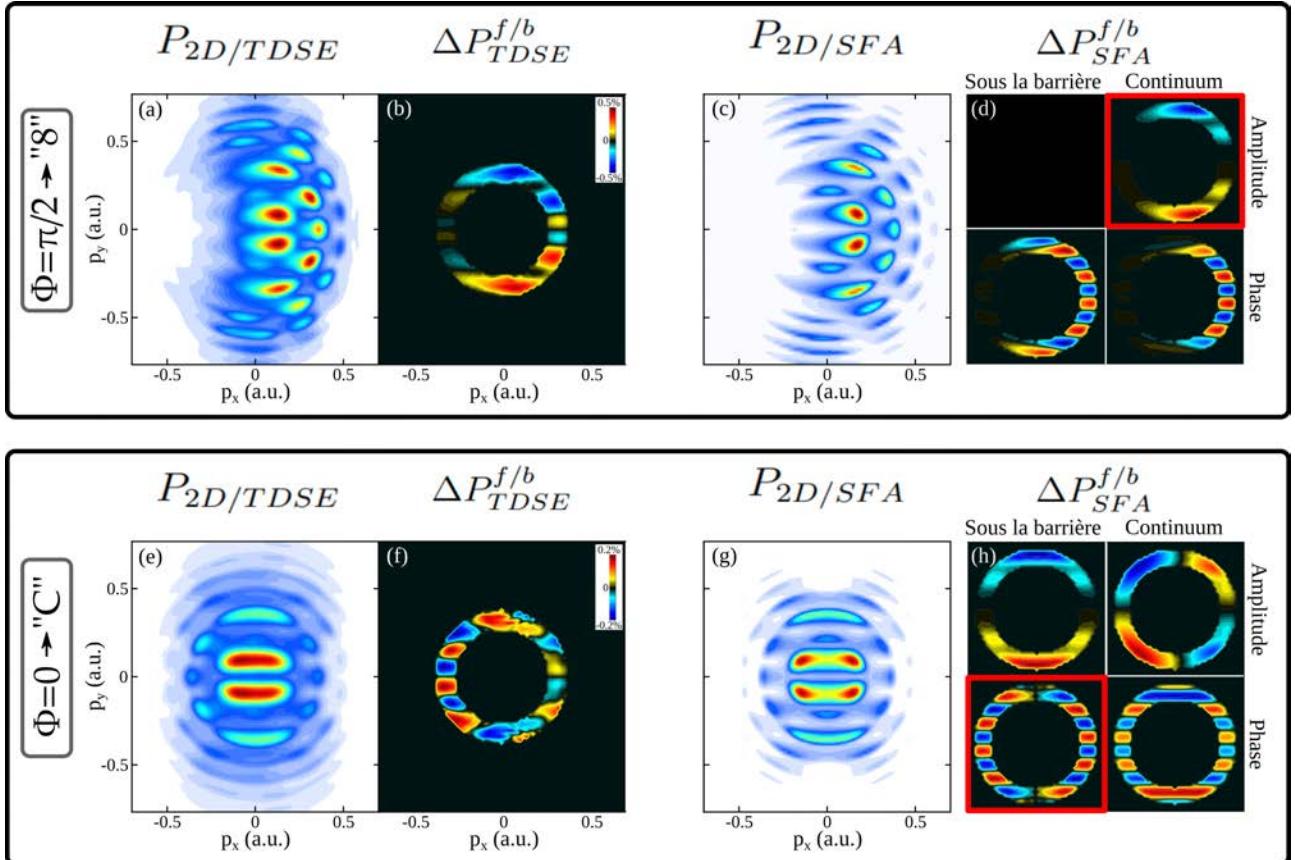


FIGURE 4.26 – (a) Projection de la PAD $P_{2D/TDSE}(p_x, p_y)$ obtenue par calculs TDSE avec une Bernadine écrantée par un potentiel de Yukawa et ionisée par un champ OTC fort en forme de "8" avec $I_\omega = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $r = 0.1$. (b) Asymétrie $\Delta P_{TDSE}^{f/b}(p_x, p_y)$ dans les mêmes conditions que (a). L'asymétrie est ici restreinte au second pic d'ATI uniquement et est normalisée par la valeur maximale de $P_{2D/TDSE}$. (c) Équivalent de (a) obtenu par calculs SFA (approximation du champ fort) : Projection de la PAD $P_{2D/SFA}(p_x, p_y)$ sur l'hémisphère avant. (d) Asymétries chirales obtenues par calculs SFA en supposant différentes origines de la réponse chirale. L'encadré rouge montre que l'asymétrie $\Delta P_{TDSE}^{f/b}$ du second pic d'ATI proviendrait d'un effet d'amplitude dans le continuum *malgré le fait que nous considérons ici une Bernadine écrantée*. Les Figures (e-h) traitent le cas du champ OTC en "C". Ici l'asymétrie est principalement due à un effet de phase imprimée sous la barrière.

de la réponse chirale s'inscrit par des processus totalement différents en fonction de la forme du champ ionisant. On ressent ici encore la sensibilité de l'interférométrie chirale sub-cycle aux dynamiques sous-jacentes de l'ionisation en champ fort. Le cas du champ en "C" complémente aussi nos résultats d'*attoclock* chiral en champ BCBC : en plus d'un effet d'amplitude, l'ionisation tunnel à travers une barrière de potentiel chiral peut ajouter une modulation de phase asymétrique entre les électrons émis vers l'avant et ceux vers l'arrière.

Nous avons qualitativement identifié la contribution principale de l'asymétrie obtenue par TDSE. Cependant, tous les motifs présents dans cette asymétrie ne sont pas entièrement décrits par un seul des quatre effets, assez visible dans le cas du champ en "C" où l'amplitude diffère entre $p_x > 0$ et $p_x < 0$. En trouvant quatre fonctions linéairement indépendantes permettant de décrire ces quatre empreintes (une fonction par effet), il est possible de décrire l'asymétrie du calcul TDSE en tant que combinaison linéaire des quatre effets et de déterminer ainsi les amplitudes et phases imprimées sur le paquet d'ondes électronique lors de l'ionisation tunnel.

Ainsi pour le pic d'ATI 2, la source dominante d'asymétrie est une phase chirale sous la barrière atteignant jusqu'à 10 mrad à $\theta = 40^\circ$ (angle d'éjection par rapport au plan de polarisation). L'amplitude sous la barrière reste faible, < 0.2% pour tout θ . Aucune amplitude ou phase chirale dans le continuum n'entre en jeu concernant le pic d'ATI 2. L'analyse des pics d'ATI d'ordre plus élevé montre que d'une manière générale, la source principale d'asymétrie provient de la dynamique sous la barrière. L'amplitude chirale induite sous la barrière augmente avec l'ordre du pic d'ATI pour atteindre entre 1 et 2% d'électrons émis préférentiellement vers l'avant à $\theta = 40^\circ$. Pour la phase chirale induite sous la barrière, on atteint jusqu'à 25 mrad pour le pic d'ATI 3. Concernant la dynamique dans le continuum, les effets de phase sont absents et ce pour chacun des pics d'ATI, comme attendu pour un potentiel fortement écranté. Une légère amplitude chirale apparaît dans le continuum pour les pics d'ATI d'ordre 3 et 4 proche de $\theta = 40^\circ$ indiquant l'effet d'un potentiel résiduel à longue portée. Ces résultat montrent clairement que la dynamique tunnel est sensible à la chiralité. Dans les mesures de PECD conventionnel, il est habituel d'observer une diminution du signal chiral avec l'énergie cinétique des photoélectrons du fait de leurs diffusions écourtées dans le potentiel chiral. Ainsi l'amplitude du PECD diminue avec l'ordre croissant des pics ATI. Or ici, on observe une tendance opposée où le signal chiral est plus fort pour les électrons plus énergétiques. Pour le pic d'ATI 4, la source dominante d'asymétrie est une modulation d'amplitude sous la barrière.

4.6.4 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons vu que le dichroïsme circulaire de photoélectrons est une propriété chirale sensible à des variations d'hélicité et d'ellipticité sub-cycle, s'exprimant ainsi à une échelle sub-femtoseconde. Cette observation est mise en évidence par l'utilisation de champs électriques structurés à une échelle temporelle sub-cycle qui se sont montrés très attractifs et pertinents pour la spectroscopie attoseconde ces dernières années [Calegari, 2016]. En utilisant un champ OTC (deux couleurs orthogonales) dont le profil temporel est contrôlé en variant le délai entre les deux couleurs, variant d'une forme de "8" à une forme de "C", nous avons montré qu'un signal chiral de photoélectrons de l'ordre de quelques 10^{-3} est systématiquement observé, pour chaque phase relative entre les deux couleurs. De plus, les motifs asymétriques suivant la direction de propagation du champ dans la distribution angulaire de photoélectrons sont systématiquement antisymétriques dans les parties hautes et basses du détecteur et ces motifs sont fortement dépendants de la phase relative entre les deux couleurs, c'est-à-dire la forme du champ électrique fort décrite au cours de sa période optique. Nous avons aussi vu que ce signal chiroptique est dépendant de l'intensité laser et également de la structure moléculaire en observant des signaux sensiblement différent pour deux isomères (fenchone/camphre). Ce signal chiral asymétrique avant-arrière et antisymétrique haut-bas induit par la chiralité sub-cycle du champ est appelé ESCARGOT pour *Enantiomeric Sub-Cycle Antisymmetric Response Gated by Orthogonal Two colors*.

Dans un second temps, nous avons présenté dans ce chapitre une application de cette nouvelle

technique attoseconde ESCARGOT. En association avec une autre technique attoseconde de pointe connue sous le nom d'*attoclock*, nous avons sondé la dynamique d'ionisation tunnel induite par champ fort et caractérisé les propriétés d'amplitude et de phase du paquet d'onde électronique induites sous la barrière de potentiel. Pour ce faire une investigation expérimentale et théorique a été effectuée dans un premier temps grâce à une expérience d'*attoclock* (ionisation par un champ fort bicirculaire bichromatique) dans de la fenchone et du camphre. L'observation d'une asymétrie dans la valeur de l'angle de déflection caractéristique de l'*attoclock* pour les électrons émis vers l'avant et vers l'arrière dans la direction de propagation du champ ainsi que l'asymétrie avant-arrière dans le nombre de photoélectrons émis constituent deux nouvelles observables chirales. Pour comprendre si l'origine de ces deux observables chirales provient de la diffusion des électrons dans le potentiel ou bien d'un effet imprimé sous la barrière, des calculs ont été réalisés dans des molécules dont le potentiel est écranté (de type Yukawa) à longue portée annulant ainsi la contribution de la diffusion dans le potentiel. Ces simulations ont montré que l'asymétrie dans l'angle de déflection disparaît dans le cas des molécules écrantées alors que l'asymétrie en nombre de photoélectrons persiste montrant que la dynamique de passage tunnel sous la barrière est un processus imprimant la chiralité du potentiel moléculaire. Pour compléter cette étude et caractériser entièrement les contributions en amplitude et en phase de la dynamique tunnel dans l'asymétrie de photoélectrons, on a utilisé la technique interférométrique ESCARGOT en comparant les calculs TDSE sur les molécules écrantées avec des calculs dans l'approximation du champ fort (SFA) incluant des perturbations d'amplitude et de phase sélectivement dans l'étape d'ionisation tunnel et dans l'étape de diffusion. Ces efforts théoriques ont révélé grâce à l'utilisation de champs bichromatiques structurés que l'ionisation tunnel contribue en amplitude et en phase au signal chiral et révèlent ainsi une dynamique à signature chirale sous la barrière.

Ces travaux présentent un aspect innovant : un système chiral est utilisé ici non pas pour caractériser la chiralité moléculaire en soi, mais pour introduire des variables de contrôle et des observables supplémentaires permettant de comprendre des effets/propriétés générales s'appliquant également aux systèmes achiraux, ici l'ionisation tunnel par le biais de champs forts.

Les champs bichromatiques utilisés ici ne sont qu'un exemple de structuration de polarisation. Des configurations plus sophistiquées pourraient augmenter les degrés de liberté/variables de contrôle de la chiralité optique, en mélangeant par exemple des champs polarisés linéairement et elliptiquement et de différentes couleurs. C'est le cas entre autre des travaux de [Ayuso et al., 2019] qui seront traités dans le chapitre 5.

Chapitre 5

Génération d'harmoniques d'ordre élevé éenantiosensibles par des champs localement et globalement chiraux

Contexte des travaux et contributions : Ce dernier chapitre présente des travaux en cours qui malheureusement ont dû être repoussés en raison de la pandémie de Covid-19. En effet, ce projet entièrement sous ma responsabilité était un challenge expérimental très intéressant mais très long et difficile avec des résultats tout aussi incertains. Le début de cette campagne aurait dû commencer au moment du premier confinement et quand nous avons perdu l'accès au laboratoire pendant plus de 4 mois. Malheureusement ce projet a été mis de côté temporairement pour tabler sur des expériences un peu plus sûres en terme de temps et de résultats (notamment le Chapitre 3).

5.1 Généralités sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé	184
5.1.1 Un modèle semi-classique pour décrire le processus GHOE	184
5.1.2 Spectre harmonique	185
5.1.3 Trajectoires électroniques	186
5.2 Lien entre génération d'harmonique d'ordre élevé et chiralité	187
5.2.1 GHOE en tant que sonde de dynamique attoseconde	187
5.2.2 Et la chiralité ?	188
5.2.3 Un champ localement et globalement chiral pour la génération d'harmonique chirales	190
5.2.4 Réponse harmonique chirale	191
5.3 Vers une réalisation expérimentale	193
5.3.1 Points clés du montage optique	193
5.3.2 Interféromètre non colinéaire	194
5.3.3 Production et détection des harmoniques	196
5.3.4 Modification de la ligne XUV	197
5.4 Perspectives	199

5.1 Généralités sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé

La génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE) est un processus hautement non-linéaire produisant des photons ultraviolets extrêmes (XUV) à partir d'impulsions femtosecondes dans l'infrarouge proche ou le visible à des éclairements de l'ordre de 10^{14} W/cm^2 . Dans un premier temps, ce phénomène a été observé dans des atomes de gaz rare [Ferray et al., 1988, L'Huillier et al., 1993], puis dans des petites molécules [Liang et al., 1994, Sakai and Miyazaki, 1995, Lyngå et al., 1996] avant de s'étendre aux solides quelques décennies plus tard [Ghimire et al., 2011, Ghimire and Reis, 2019].

5.1.1 Un modèle semi-classique pour décrire le processus GHOE

Nous nous concentrons sur la GHOE dans les atomes et petites molécules en phase gazeuse. La GHOE est un processus de champ fort, qui peut être décrit de manière semi-classique en utilisant le même formalisme que celui que nous avons introduit pour discuter de l'ionisation au dessus du seuil (ATI) au chapitre 3. Un modèle relativement simple, permettant de comprendre le mécanisme de production des harmoniques et en expliquer les caractéristiques principales, a été proposé par [Corkum, 1993, Schafer et al., 1993] : le modèle en trois étapes, illustré en Figure 5.1. Ce modèle donne non seulement une image intuitive du processus d'émission XUV mais présente aussi un accord quantitatif remarquable avec l'expérience. On considère ici un atome dans son état fondamental E_f ayant un potentiel d'ionisation I_p et on s'intéresse aux électrons les moins liés. En l'absence de champ électrique extérieur, le potentiel se résume à un potentiel coulombien et est représentée en situation 0 sur la Figure 5.1. Le modèle à trois étapes est décrit comme suit :

1. Sous l'effet d'un champ électrique extérieur fort, la barrière de potentiel est abaissée, et un électron peut se libérer du potentiel atomique par ionisation tunnel, avec une probabilité d'autant plus grande que l'instant d'émission de l'électron est proche d'un extremum du champ.
2. L'électron ainsi émis est considéré libre dans ce modèle : l'influence du potentiel ionique est négligé et seul subsiste l'effet du champ fort oscillant (approximation du champ fort, SFA). L'électron est accéléré et gagne de l'énergie cinétique lors de sa propagation dans le champ électrique. Lorsque le champ change de signe, l'électron est accéléré dans la direction opposée et retourne vers le cœur ionique. Nous avons vu au chapitre 3 que ce type de trajectoire ne concerne que les électrons émis après un extremum du champ.
3. Quand cet électron revient à proximité de l'ion parent, il peut se recombiner à ce dernier, produisant à nouveau un système neutre dans l'état fondamental. Ainsi, dans cette recombinaison, toute l'énergie accumulée par l'électron (E_{kin}) au cours de sa trajectoire

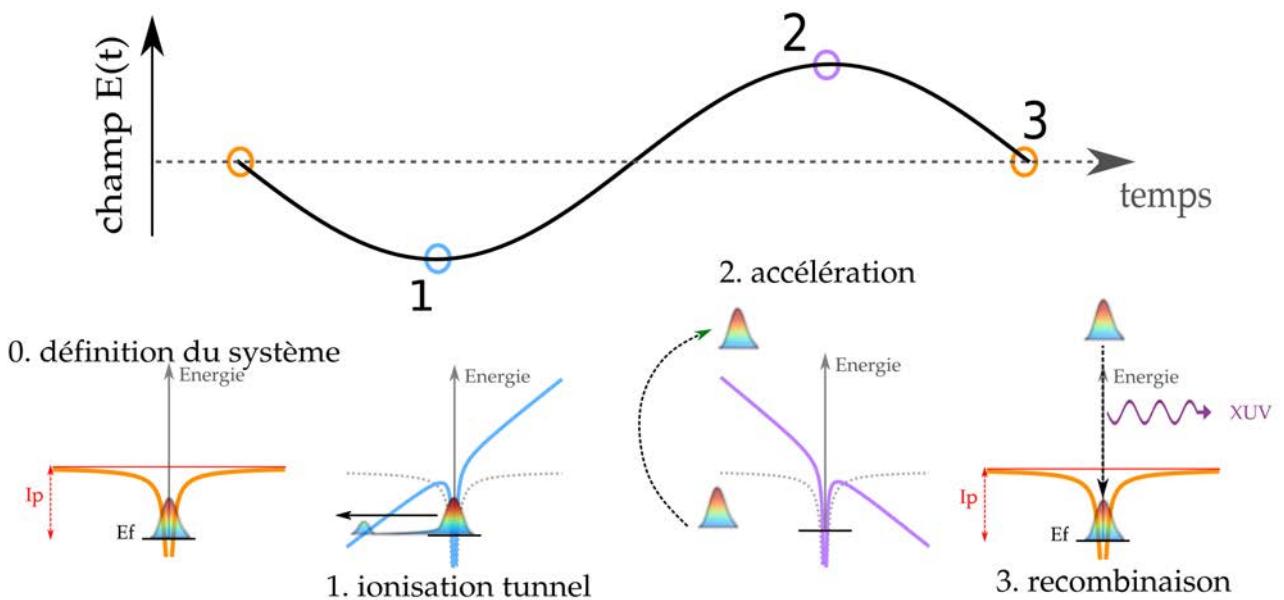


FIGURE 5.1 – Modèle à trois étapes schématisant le processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé. 1. Ionisation tunnel à travers la barrière de potentiel abaissée par le champ laser fort. 2. Accélération de l'électron libre par le champ et accumulation d'énergie sur une demi-période environ. 3. Recombinaison radiative de l'électron avec l'ion parent dans son état fondamental E_f .

dans le champ laser doit être ré-émise sous forme de photon. On parle de recombinaison radiative et cette énergie est libérée sous forme d'un photon d'énergie $\hbar\omega = I_p + E_{kin}$.

5.1.2 Spectre harmonique

Ce processus à trois étapes est initié à chaque fois que l'amplitude $|E(t)|$ du champ est maximal, soit deux fois par période optique T_0 . L'émission XUV est périodique de période $T_0/2$ et conséquemment son spectre devient discret (sous l'effet d'interférences inter-cycles), soit composé de fréquences multiples de la fréquence fondamentale ω_0 . Les propriétés de symétrie du processus d'émission impose que les harmoniques composant le spectre soient d'ordre impair. La forme typique d'un spectre harmonique est représentée en Figure 5.2(a) où chaque pic représente une harmonique d'énergie $\hbar\omega_q = q \times \hbar\omega_0$ avec q un nombre entier impair caractérisant l'ordre de l'harmonique. Le spectre harmonique peut être décomposé en 3 parties présentant des comportements distincts :

- les plus faibles harmoniques (ici d'ordre 3 à 7) présentent un comportement typique de processus perturbatif, avec une loi de décroissance en I^n avec n l'ordre harmonique. Cette décroissance est ici représentée par une pente linéaire car on montre le signal sur une échelle logarithmique.
- Pour une certaine plage d'harmoniques suivantes (ici 9 à 19), le signal est relativement constant avec l'ordre harmonique, indiquant un régime bien distinct du régime perturbatif. Cette partie du spectre est appelée le plateau.

-
- Enfin le signal harmonique diminue brusquement jusqu'à s'éteindre pour les harmoniques les plus élevées : c'est la coupure. La position de cette coupure est déterminée par l'énergie maximale que peut gagner l'électron lors de son accélération dans le continuum.

5.1.3 Trajectoires électroniques

Les propriétés du rayonnement harmonique sont largement déterminées par la dynamique des électrons dans le continuum. Les trajectoires des électrons peuvent être calculées classiquement, en considérant simplement que l'électron est soumis à une force oscillante induite par le champ électrique laser de polarisation linéaire le long de l'axe x . Les conditions initiales du mouvement sont déterminées par l'effet tunnel, ayant lieu à l'instant d'ionisation t_i . On considère (i) que l'électron est initialement situé à $x(t_i) = 0$, i.e. on néglige l'extension de la traversée de la barrière de potentiel et (ii) que l'électron libéré par effet tunnel en sort avec une vitesse nulle $v_x(t_i) = 0$. Dans ces conditions on obtient comme expression pour l'accélération, la vitesse et la position de cet électron avec un champ laser $E(t)=E_0 \cos(\omega_0 t)$:

$$\begin{aligned} a_x(t) &= -\frac{eE_0}{m_e} \cos(\omega_0 t) \\ v_x(t) &= -\frac{eE_0}{m_e \omega_0} (\sin(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t_i)) \\ x(t) &= \frac{eE_0}{m_e \omega_0^2} (\cos - \cos(\omega_0 t_i)) + \frac{eE_0}{m_e \omega_0} \sin(\omega_0 t_i) (t - t_i) \end{aligned} \quad (5.1)$$

avec ω_0 , la fréquence fondamentale du champ laser, e et m_e respectivement la charge élémentaire et la masse de l'électron (valant 1 en unité atomique).

La génération d'harmoniques a lieu lorsque l'électron repasse par l'ion parent, soit quand $x(t) = 0$ pour $t > t_i$. La Figure 5.2(b) présente les trajectoires calculées classiquement pour un champ électrique à 800 nm et une intensité $I = 10^{14}$ W/cm². Seules les trajectoires menant à une recombinaison sur une durée inférieure à un cycle optique sont représentées ici, car ce sont elles qui contribuent majoritairement à l'émission des harmoniques. Dans cette figure, l'énergie cinétique finale accumulée par l'électron est encodée dans la couleur de la trajectoire. Les trajectoires menant à une énergie accumulée faible sont en bleu et les plus énergétiques sont en rouge. De cette représentation on tire deux conclusions importantes :

- (i) il existe une énergie limite maximale que l'électron peut accumuler dans le champ valant $E_{kin}^{max} = 3.17 U_p$ avec U_p l'énergie pondéromotrice. Le photon ainsi produit par recombinaison porte l'énergie $E_c = \hbar \omega^{max} = I_p + E_{kin}^{max}$. C'est l'énergie de coupure.
- (ii) il existe systématiquement deux trajectoires menant à la même énergie cinétique (même couleur sur le graphique). L'une est significativement plus courte que l'autre, en terme de durée et de distance parcourue. Par exemple dans le cas de l'énergie la plus faible (bleu foncé), l'électron peut suivre une trajectoire courte où il s'éloigne à près de 2 Å du cœur ionique et recombine en moins d'un tiers de période du champ (de $t_i = 0.2T$ à $t_r = 0.5T$). Dans le cas de la trajectoire longue de même énergie, l'électron s'éloigne à près de 17 Å et recombine quasiment une période entière après ionisation. On peut donc distinguer deux familles de trajectoires menant à une même énergie de photon : les trajectoires courtes et les trajectoires longues.

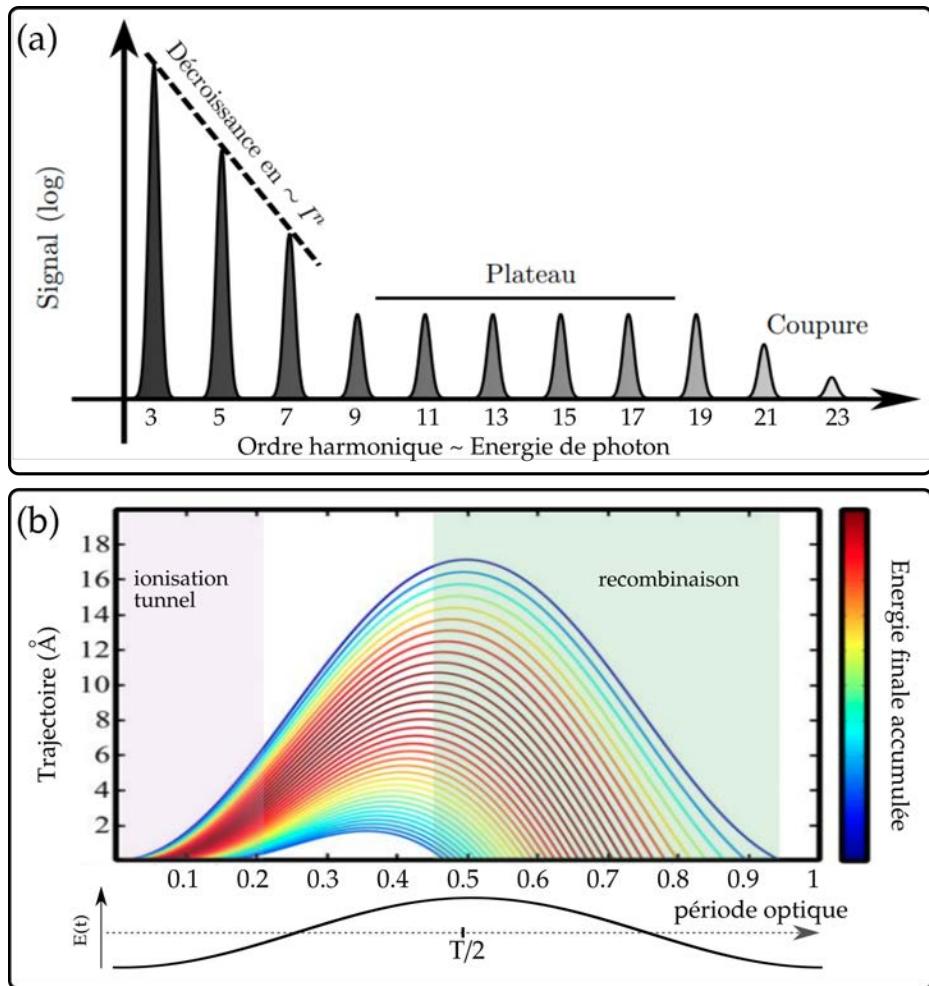


FIGURE 5.2 – (a) Schématisation du spectre typique issu de la génération d'harmoniques dans un atome. (b) Trajectoires électroniques calculées classiquement pour un champ électrique fondamental à 800 nm et $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Les trajectoires sont définies par l'instant d'ionisation tunnel t_i dans le cycle optique (après un maximum du champ) et par l'instant de recombinaison t_r (environ une demi-période plus tard). L'énergie accumulée par l'électron au cours de chaque trajectoire est encodée dans la couleur (bleue pour les plus faibles énergies et rouge pour les plus élevées avec une énergie maximale correspondante à E_{kin}^{\max}). Image tirée de la thèse de Julien Higuet.

Malgré sa simplicité, ce modèle semi-classique donne un accord quantitatif avec les expériences et permet de prédire de nombreuses caractéristiques du rayonnement harmonique : divergence, durée, structure attoseconde... Un modèle purement quantique, développé par la suite par [Lewenstein et al., 1994], a permis d'obtenir un accord encore meilleur en incluant l'influence de l'effet tunnel.

5.2 Lien entre génération d'harmonique d'ordre élevé et chiralité

5.2.1 GHOE en tant que sonde de dynamique attoseconde

Depuis sa découverte en 1987, la GHOE a été intensivement étudiée et a suscité un intérêt général par ses propriétés de cohérence et sa capacité à produire des trains d'impulsions attosecondes

de durée typique proche de 250 as [Paul et al., 2001]. Les rêves de métrologie attosecondes ont motivé le développement de diverses techniques complexes permettant la production d'impulsions attosecondes uniques les plus courtes inférieures à la centaine d'attosecondes [Sansone et al., 2006, Corkum et al., 1994, Sola et al., 2006]. Les impulsions attosecondes ont rapidement été utilisées comme sondes de dynamiques électroniques à leur échelle naturelle sub-femtosecond par des schémas de type pompe-sonde attoseconde [Uiberacker et al., 2007] ou d'absorption transitoire attoseconde [Santra et al., 2011, Beck et al., 2015] par exemple. Dans ces cas, l'impulsion attoseconde est générée par GHOE dans un jet d'atomes en phase gaz (généralement gaz noble) et est utilisée pour engendrer ou sonder des dynamiques ultrarapides dans un autre gaz cible. Cependant, il est également possible d'adopter un point de vue différent sur le processus de GHOE, en le considérant comme un schéma pompe-sonde dans lequel les électrons recombinants viennent sonder l'état de leur propre ion parent [Mairesse et al., 2010, Smirnova et al., 2009, Haessler et al., 2011]. Dans ce schéma, l'ionisation tunnel agit comme une pompe en déclenchant une dynamique ultrarapide au sein de la molécule : dynamique vibrationnelle si la géométrie d'équilibre de l'ion est suffisamment différente de celle du neutre et les atomes suffisamment légers [Patchkovskii, 2009], dynamique électronique libre si plusieurs orbitales moléculaires sont ionisées simultanément [Smirnova et al., 2009, Haessler et al., 2011], ou encore dynamique électronique induite par le champ laser, qui peut venir exciter l'ion entre ionisation et recombinaison [Mairesse et al., 2010]. Le délai pompe-sonde est déterminé par l'intervalle de temps entre ionisation tunnel et recombinaison, chaque harmonique encodant un délai pompe-sonde différent inférieur à la période optique (on note que dans ce type d'expériences, seules les trajectoires courtes sont sélectionnées). L'information structurelle est ainsi encodée dans l'amplitude, la phase et l'état de polarisation des harmoniques.

5.2.2 Et la chiralité ?

En 2015, [Cireasa et al., 2015] ont étudié la sensibilité de la génération d'harmoniques à la chiralité moléculaire. Nous avons vu au chapitre 3 qu'en polarisation circulaire, les électrons ne revenaient pas sur leur ion parent, empêchant la rétrodiffusion dans l'ionisation. De manière similaire, la génération d'harmoniques d'ordre élevé est impossible en polarisation circulaire. Il est cependant possible d'étudier la chirosensibilité du processus en utilisant une polarisation elliptique. L'expérience a donc consisté à mesurer le signal harmonique en fonction de l'ellipticité du laser. Dans une cible non-chirale, ce signal est maximal en polarisation linéaire. Les mesures réalisées par Cireasa *et al.* ont montré que ça n'était pas le cas dans les molécules chirales considérées (fenchone et epoxypropane) : le signal harmonique maximise pour des ellipticités opposées dans les énantiomères opposés (voir Figure 5.3). Par exemple, pour l'harmonique 41 produite dans l'époxipropane, le signal est maximal pour une certaine ellipticité $\epsilon_m \sim 1\%$ (non nulle) dans l'énantiomère (S) alors qu'il maximise à $-\epsilon_m$, l'ellipticité opposée, dans l'énantiomère (R). Le signal dichroïque est calculé par $CD_{HHG}(q) = 2 \frac{I_S^\epsilon(q) - I_R^\epsilon(q)}{I_S^\epsilon(q) + I_R^\epsilon(q)}$ avec q, l'ordre harmonique et vaut $\sim 3\%$ pour $q = 41$ (ligne verticale noire). Dans le cas de la fenchone, Cireasa et al. ont observé un comportement différent mais bien chiral (Figure 5.3(d)) : Le signal harmonique

est maximal pour une même valeur d'ellipticité ($\epsilon \sim -2\%$ dans la (S)-fenchone) sur toute une gamme de d'énergie, de l'harmonique 33 à 49. Dans l'autre énantiomère, l'ellipticité maximisant l'émission harmonique est opposée ($\epsilon \sim +2\%$). Ce signal dichroïque, différent d'une molécule à une autre, montre que la génération d'harmoniques d'ordre élevé est un processus sensible à la chiralité moléculaire. Ce travail a été récemment poursuivi à l'ETH Zurich en sondant une photodissociation d'une molécule chirale par génération d'harmonique d'ordre élevé. Pour ce faire, un réseau d'excitation créé par deux bras de pompe non colinéaires est lu en fonction du délai pompe-sonde avec une impulsion sonde dont le champ électrique décrit une forme de trèfle sur sa période optique (voir chapitre 4 Figure 4.1 - combinaison de deux harmoniques circulaires contre-rotatifs) [Baykusheva and Wörner, 2018, Baykusheva et al., 2019].

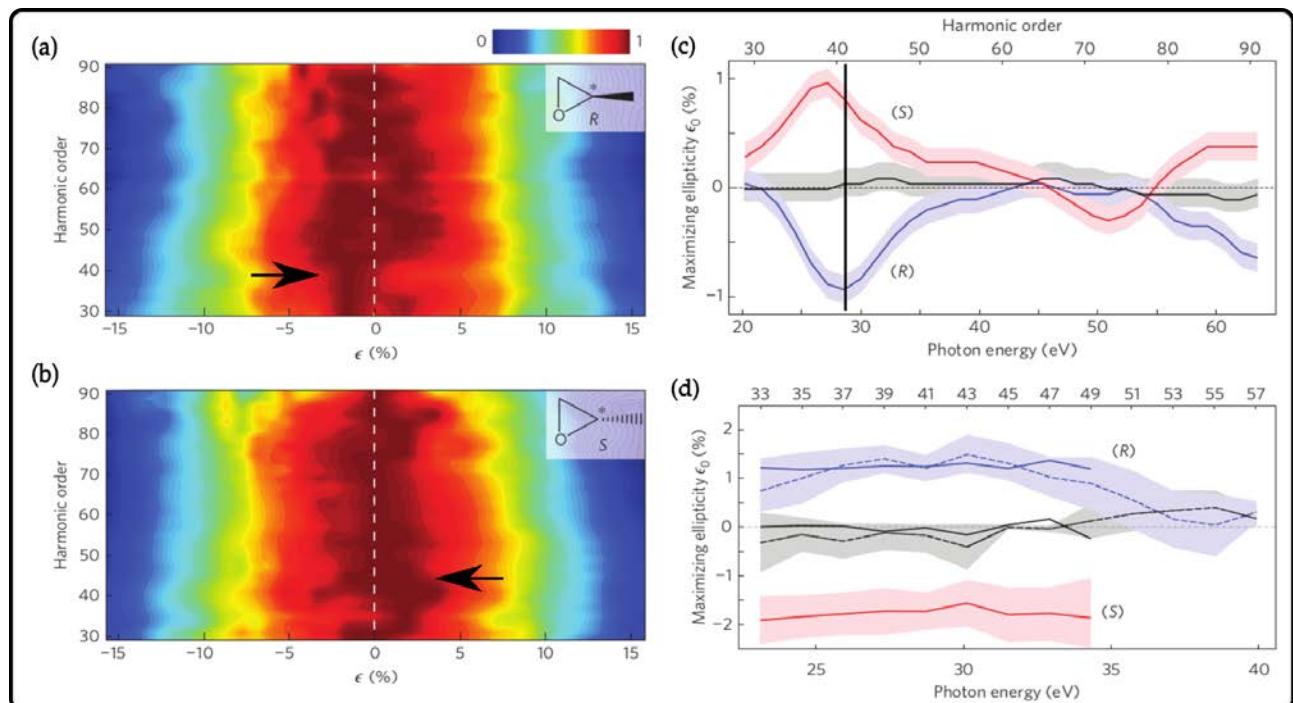


FIGURE 5.3 – Réponse chirale mesurée dans la génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG). Signal harmonique mesuré en fonction de l'ellipticité ϵ du laser dans le (R) et (S)-époxypropane, respectivement en (a) et (b), quand la HHG est induite par un rayonnement à 1770 nm à une intensité $\sim 5 \times 10^{13}$ W/cm². La polarisation linéaire est indiquée en ligne discontinue blanche là où on attendrait une maximisation du signal harmonique dans des systèmes achiraux. Les flèches indiquent l'harmonique 41 pour laquelle un comportement singulier est observé. (c) Signal harmonique maximal produit dans l'époxypropane en fonction de l'ellipticité du laser et l'ordre harmonique/énergie de photon. Énantiomère (S) en rouge, (R) en bleu et référence achirale (xénon) en noir. (d) Idem (c) mesuré dans la fenchone. Énantiomère (S) en rouge, (R) en bleu et référence achirale (éthanol) en noir. Figures tirées de [Cireasa et al., 2015].

L'origine de la sensibilité de la GHOE à la chiralité n'est pas triviale. Plusieurs approches théoriques ont été combinées dans [Cireasa et al., 2015], pour finalement conclure que la sensibilité à la chiralité émergeait de l'influence du champ magnétique laser qui génère des transitions sur le cœur ionique pendant la diffusion de l'électron.

5.2.3 Un champ localement et globalement chiral pour la génération d'harmonique chirales

La chiroscopie de la génération d'harmoniques d'ordre élevé ouvre la voie à l'étude de la chiralité moléculaire à l'échelle attoseconde, via le principe des expériences pompe-sonde intégrées au mécanisme de GHOE. Cependant, l'effet mesuré par [Cireasa et al., 2015] reste faible, notamment car il repose sur des interactions dipolaires magnétiques. Pour augmenter la réponse chirale du processus de génération d'harmoniques, [Ayuso et al., 2019] ont proposé la synthèse d'un champ électrique en 3D qui serait localement et globalement chiral dans l'espace. Cette chiralité du champ survivrait dans l'approximation dipolaire, contrairement aux cas des polarisations elliptiques et circulaires. De ce fait, une réponse chirale très conséquente est attendue. Un tel champ est proposé dans la Figure 5.4(a) où chaque case présente le profil temporel décrit par le champ en différents points de l'espace. Ce champ (\mathbf{E}_{3D}) est formé par la superposition de deux champs globalement achiraux (b) et (c) se propageant de manière non colinéaire et formant un angle ($\vec{k}_1, \vec{k}_2 = 2\alpha$).

Chacun des bras est lui-même formé par deux couleurs, ω et 2ω , polarisées orthogonalement (OTC). Dans ce schéma, le fondamental ω est polarisé suivant \mathbf{x} et la seconde harmonique est polarisée suivant \mathbf{z} . Pour obtenir le champ électrique chiral \mathbf{E}_{3D} , il faut également fixer une phase $\phi_{1,2} = \pi$ entre les deux bras. De par la propagation non colinéaire des deux bras dans le plan (\mathbf{x}, \mathbf{y}), le champ \mathbf{E}_{3D} résultant de leur superposition est formé d'une composante fondamentale ω elliptique dans le plan (\mathbf{x}, \mathbf{y}) et une composante double linéaire suivant \mathbf{z} :

$$E_\omega \cos(\omega t)\mathbf{x} + \epsilon E_\omega \sin(\omega t)\mathbf{y} + E_{2\omega} \cos(2\omega t + \phi_{\omega, 2\omega})\mathbf{z} \quad (5.2)$$

avec $0 < \epsilon < 1$, l'ellipticité de la composante finale à ω et $\phi_{\omega, 2\omega}$ la phase relative entre les deux couleurs. Varier cette phase de π revient à inverser la chiralité du champ final. La Figure 5.4(c-d) montrent ces deux *énanthiomères* du champ pour une phase $\phi_{\omega, 2\omega} = \pm\pi/2$. La couleur du rouge au bleu encode seulement la composante suivant l'axe \mathbf{y} .

Comme nous avons pu le voir dans le Chapitre 4, la forme des champs OTC est contrôlée par la phase relative $\phi_{\omega, 2\omega}$. Ainsi il est possible de contrôler la forme du champ électrique final 3D résultant de la superposition non colinéaire des deux champs OTC.

Dans leurs calculs, Ayuso et al. ont montré que ce champ final est apte à faire apparaître un signal chiral d'harmoniques d'ordre élevé mesurable. Ce dernier émane de l'interférence entre deux chemins d'émission de photon harmonique : un chemin achiral et un chemin chiral interdit par symétrie dans des systèmes achiraux comme illustré dans la Figure 5.4. Ces deux chemins amènent à l'émission de photons harmoniques d'ordre pair, polarisés suivant \mathbf{z} . Ce signal d'harmonique constitue notre nouvelle observable chirale. En ajustant la forme du champ \mathbf{E}_{3D} , i.e. en jouant avec la phase relative $\phi_{\omega, 2\omega}$ et l'intensité relative $I_{2\omega}/I_\omega$, on peut contrôler l'interférence entre ces deux chemins. Une interférence complètement destructive mène à l'annihilation du signal chiral, soit la non production d'harmoniques paires polarisées suivant \mathbf{z} , alors qu'une

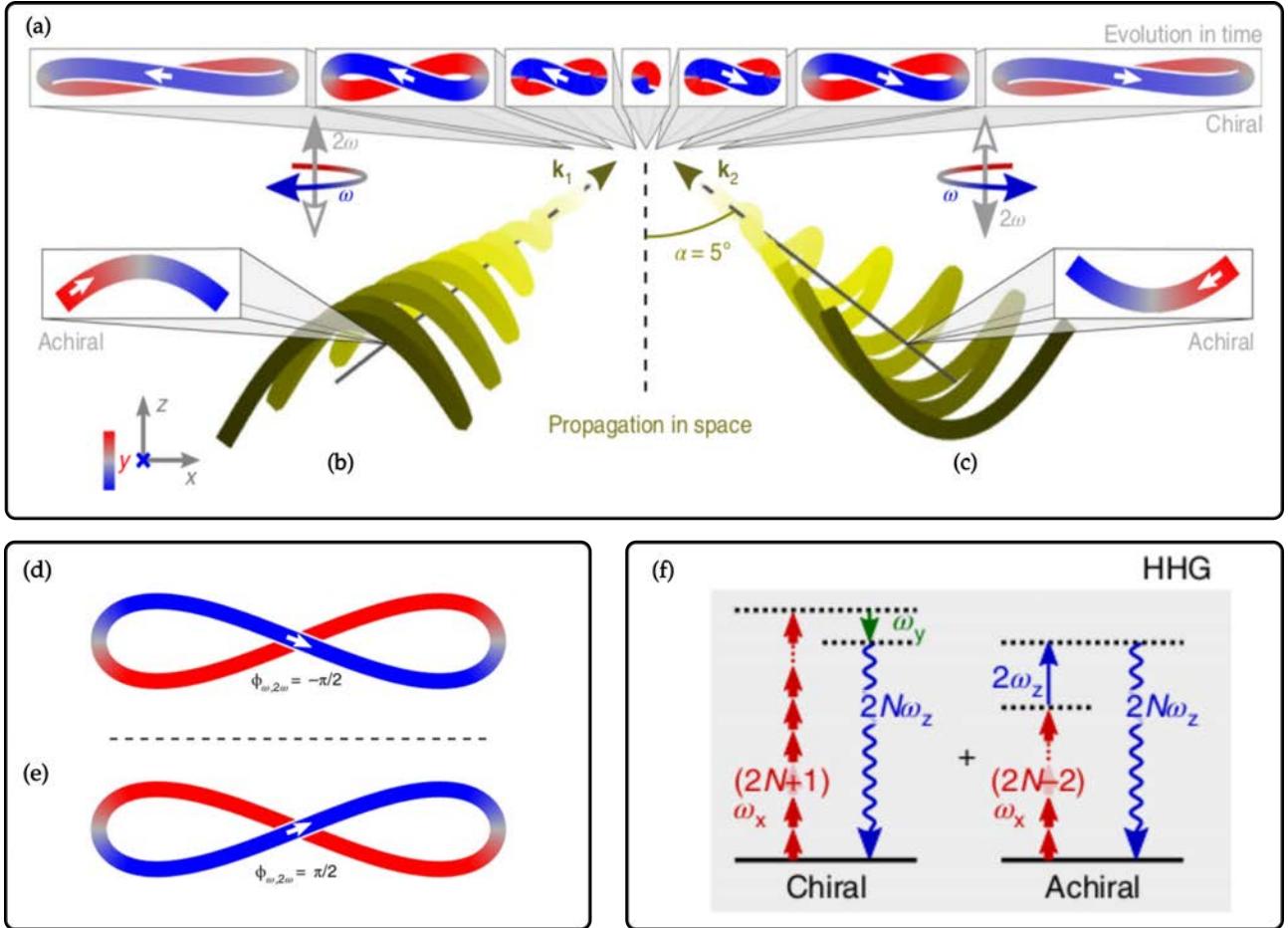


FIGURE 5.4 – Champ électrique localement et globalement chiral E_{3D} calculé par [Ayuso et al., 2019]. (a) Profils temporels du champ 3D synthétisé. Chaque case présente le champ en différents points de l'espace dans le plan du foyer. La couleur encode la coordonnée suivant y et le champ est représenté dans le plan (x, z). (b) est un champ à deux couleurs orthogonales (OTC). La phase relative entre les deux couleurs est $\phi_{\omega,2\omega}^1$. Le cas (c) est un deuxième champ OTC dont la phase relative $\phi_{\omega,2\omega}^2$ est déphasée de π par rapport à (b) $\phi_{\omega,2\omega}^2 = \phi_{\omega,2\omega}^1 \pm \pi$. Les champs en (b) et (c) sont non colinéaires de vecteurs directeurs respectifs k_1 et k_2 faisant un angle $(k_1; k_2) = 2\alpha$. Les profils temporels (d) et (e) sont ceux du champ 3D décrit par l'équation 5.2 pour deux phases relatives globales entre les deux couleurs $\phi_{\omega,2\omega}$, respectivement $-\pi/2$ et $\pi/2$. Changer le déphasage de π crée deux versions ou énantiomères du champ par abus de langage. (f) Chemin d'émission harmonique chiral et achiral interférant et générant le signal harmonique chiral d'intérêt.

interférence constructive permet d'augmenter ce signal.

5.2.4 Réponse harmonique chirale

Les résultats théoriques de Ayuso et al. sont présentés ici en champ lointain est réalisé dans un ensemble de molécules aléatoirement orientées. L'intensité laser vaut $I = 1.25 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ pour le fondamental à 1770 nm. Pour maximiser le contraste entre les réponses chirales des deux énantiomères, la phase relative est ajustée à $\phi_{\omega,2\omega} = \pi$ et $I_{2\omega}/I_\omega = 0.01$.

La Figure 5.5(a) montre le signal harmonique calculé dans l'énantiomère (S)-époxypropane. On liste ici les principales observations :

- (i) Les harmoniques d'ordre impair sont systématiquement polarisées suivant x (bleu).

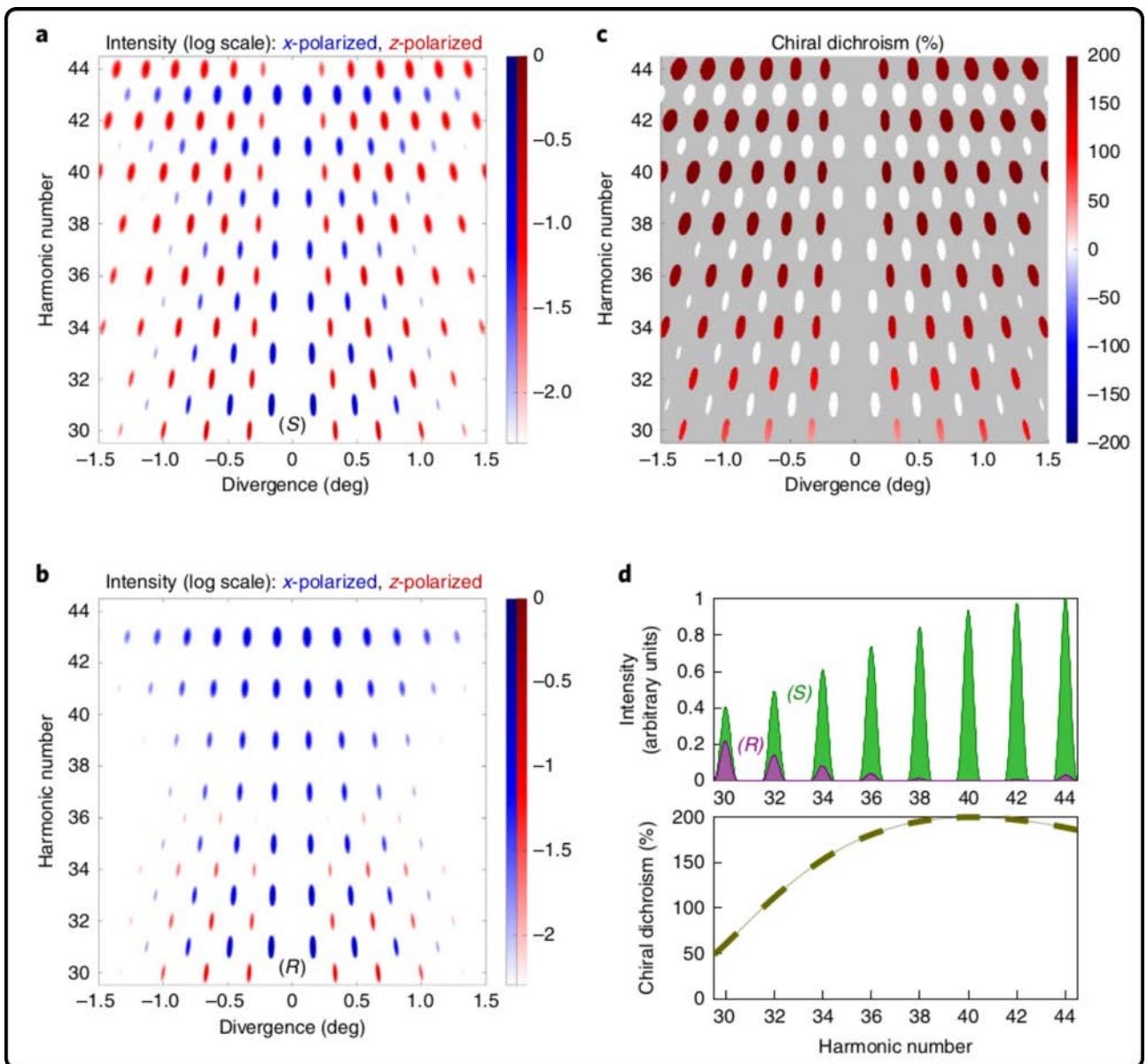


FIGURE 5.5 – Réponse harmonique chirale. Calculs pour $I_\omega = 1.25 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ à 1770 nm pour une impulsion de 23 fs et diamètre focal de 400 μm , $I_{2\omega}/I_\omega = 0.01$, $\phi_{\omega,2\omega} = \pi$ et $\alpha = 5^\circ$. (a) Calculs du signal harmonique dans le (S)-époxypropane en fonction de la direction d'émission (divergence) et l'ordre harmonique. (b) Idem dans le (R)-époxypropane. (c) Dichroïsme chirale du signal d'harmonique calculé comme $CD = 2 \frac{I_S(q) - I_R(q)}{I_S(q) + I_R(q)}$. (d) CD intégré angulairement (sur la divergence) en fonction de l'ordre harmonique. Tiré de [Ayuso et al., 2019].

- (ii) Les harmoniques d'ordre pair, i.e. signal chiral, sont systématiquement polarisées suivant **z** (rouge).
- (iii) Ce signal chiral est séparé spatialement (divergence) et fréquenciellement du signal achiral, il ne présente donc pas de fond, ce qui permet un très bon rapport signal sur bruit.
- (iv) On observe la présence d'un signal chiral fort pour chacune des harmoniques paires entre les harmoniques 30 et 44 représentées.
- (v) Le signal d'harmoniques paires augmente avec l'ordre harmonique sur cette gamme.

Comparons maintenant ces observations au signal harmonique obtenu dans les même conditions de calcul mais dans l'autre énantiomère, soit le (R)-époxypropane en Figure 5.5(b) :

- Les trois premières observations (i), (ii), (iii) restent valides.
- Les harmoniques impaires polarisées suivant \mathbf{x} montrent une réponse identique au (S)-époxypropane. En effet ce signal est achiral et ne devrait donc pas changer lorsque qu'on change d'énantiomère.
- Enfin, observation la plus frappante et importante qui s'oppose aux observations (iv-v) précédente : le signal chiral n'est pas présent pour chaque harmonique paire entre les harmoniques 30 et 44. On observe un signal d'harmoniques paires uniquement pour les quatre premières harmoniques et qui décroît avec l'ordre harmonique.

La Figure 5.5(c-d) montre le signal dichroïque calculé à partir de la différence de signal entre les deux énantiomères. Le dichroïsme calculé comme suit $CD = 2 \frac{I_S(q) - I_R(q)}{I_S(q) + I_R(q)}$ atteint des valeurs jusqu'à 200% pour l'harmonique 40.

5.3 Vers une réalisation expérimentale

Ce signal dichroïque exceptionnellement fort et libre de fond introduit par [Ayuso et al., 2018] a attisé notre curiosité expérimentale au sein du groupe. Dans cette section, je présente mes travaux préliminaires pour la réalisation de cette expérience. On trouve donc ici les quelques schémas, idées et réflexions avant que ce projet ne soit stoppé par le confinement. Dans un premier temps, cette expérience demande le développement d'un interféromètre optique stabilisé permettant la génération du champ chiral introduit plus haut. Ensuite, il faut aussi penser à la détection du signal harmonique. Nous avions déjà un montage permettant la génération d'harmoniques d'ordre élevé développé par Antoine Comby [Comby et al., 2019] pendant sa thèse il y a quelques années. Je présente ici les modifications de cette ligne XUV pour permettre la mesure de ce signal d'harmonique chiral.

Avant de présenter le montage final en Figure 5.6, nous procédons à l'identification des points clés de cette expérience et présentons les implémentations du montage.

5.3.1 Points clés du montage optique

Dans un premier temps nous avons besoin de produire **deux faisceaux** que nous allons recombiner et superposer temporellement et spatialement dans un chambre de génération d'harmoniques. Il faut donc séparer un faisceau en deux bras et égaliser le chemin optique dans chacun des bras. Il faut également induire un angle de quelques degrés (idéalement 10°) entre les deux bras pour obtenir deux faisceaux **non colinéaires**.

Une partie moins triviale de ce montage est l'obtention des champs à deux couleurs **OTC**.

Dans le principe, on peut facilement obtenir la seconde harmonique polarisée orthogonalement au fondamental en utilisant simplement un cristal BBO de type I pour le doublage de fréquence, comme effectué dans le chapitre précédent. Cependant si l'on effectue ce doublage avant l'étape de focalisation, on se confronte aux problèmes d'aberration chromatique, i.e. les foyers des deux couleurs ne coïncident pas à cause de la réfraction au travers de la lentille qui diffèrent pour les deux couleurs. Pour contourner cette limitation, la première solution est d'utiliser des miroirs sphériques où la focalisation est effectuée par réflexion sur l'optique et non plus par traversée. Cependant, c'est une alternative trop encombrante et contraignante dans notre cas si la focalisation ne se fait pas sous vide. Une autre solution plus adaptée est d'effectuer le doublage après la lentille de focalisation ce qui minimise les aberrations chromatiques.

Enfin la difficulté majeure est le **contrôle de la phase relative** entre les deux couleurs de chaque bras pour optimiser le signal d'harmonique chiral. De plus, il faut maintenir un déphasage de π entre les deux bras. Plutôt que de déterminer précisément ces phases, une idée simple serait de : fixer la phase relative $\phi_{\omega,2\omega}^1$ du bras 1 à une valeur arbitraire ϕ_0^1 puis de scanner continuellement et finement le déphasage $\phi_{\omega,2\omega}^2$ du bras 2. Dans cette configuration on passera forcément par une phase de π entre les deux bras. On peut répéter ce scan pour plusieurs valeurs de ϕ_0^1 jusqu'à l'optimisation du signal observé. Cette méthode "à tâtons" est possible grâce au type de détection des harmoniques. En effet, contrairement aux mesures de type PECD ou PEELD, la signal d'harmonique ne nécessite pas de traitement d'image pour apparaître. C'est un signal que l'on détecte/observe en temps réel et que l'on peut donc optimiser *à l'oeil*. Le signal chiral que nous cherchons est également censé être fort, isolé spatialement et spectralement du signal achiral et donc constitue un signal sans bruit de fond. Ainsi c'est un signal qu'il sera facile à détecter et à optimiser s'il est généré.

5.3.2 Interféromètre non colinéaire

L'interféromètre à construire est donc présenté en Figure 5.6. La premier cadre représente l'interféromètre vu du dessus. Le laser Blastbleat utilisé délivre des impulsions de 130 fs à 1030 nm en polarisation linéaire verticale *s*. En sortie du laser, on place en ensemble {lame demi-onde/polariseur} afin de séparer le faisceau initial en une partie transmise polarisée *p* et une partie réfléchie polarisée *s*. Cette étape permet de créer un faisceau de référence qui servira par la suite à l'alignement du montage, soit une ligne de génération d'harmonique simple jusqu'au spectromètre XUV (tracé discontinu rouge). Le faisceau transmis mesure 2.7 mm de diamètre initialement (mesure à I_{max}/e^2). Dans le but de produire des harmoniques, il nous faut une forte intensité laser de quelques $\sim 10^{13}$ W/cm². Pour atteindre ces ordres de grandeur, il nous faut focaliser fortement. La taille du faisceau focalisé r_0 dépend de la focale *f* de la lentille, de la longueur d'onde et de la taille du faisceau avant focalisation *r*, soit $r_0 = \lambda f / (\pi r)$. Nous

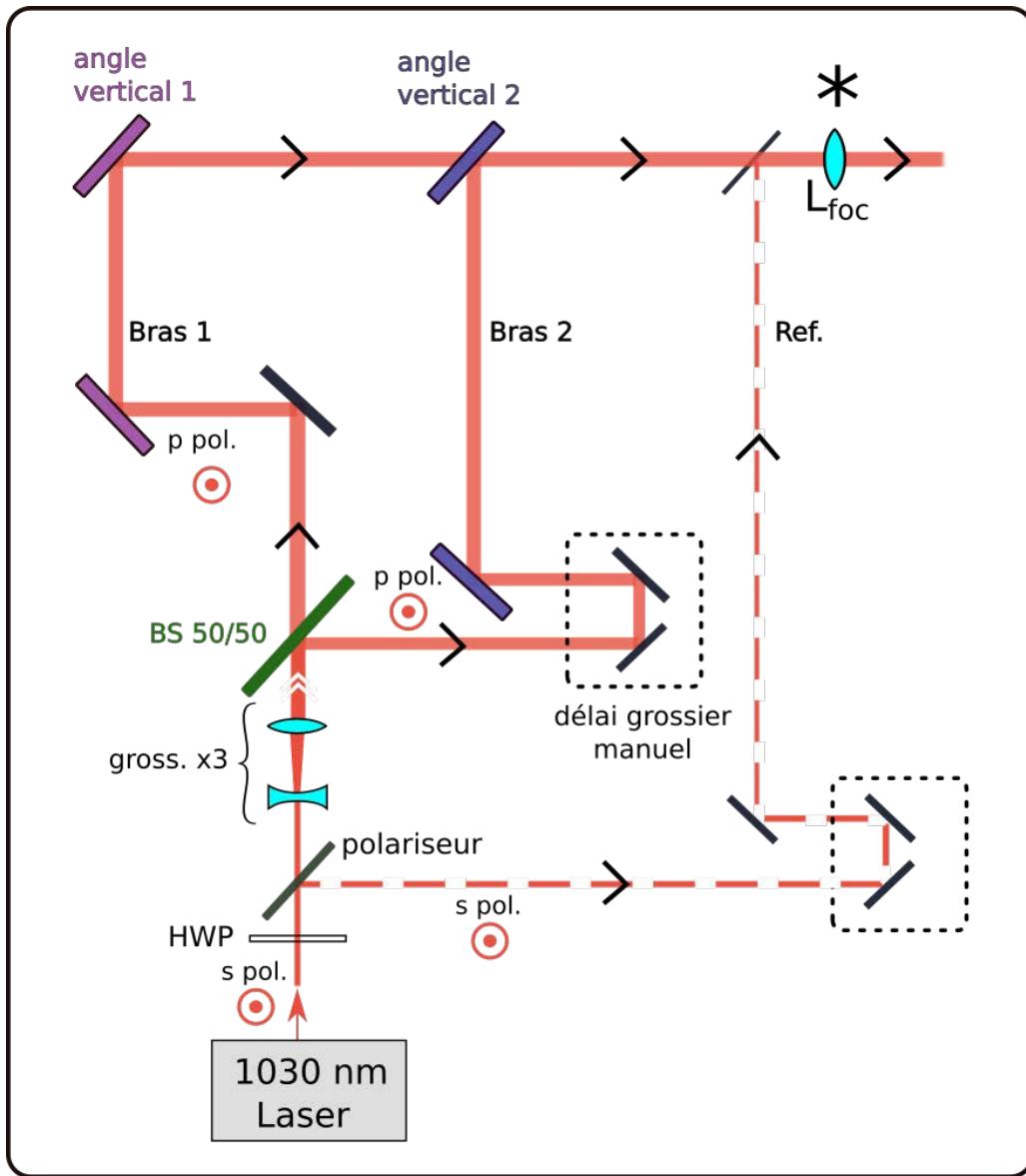


FIGURE 5.6 – Schéma du montage optique pour la création du champ chiral de [Ayuso et al., 2019]. Vue du dessus.

ne souhaitions pas (à l'époque) avoir les optiques de focalisation dans la chambre à vide ce qui aurait permis de diminuer la distance focale. De plus, nous avons des optiques à placer entre la lentille et le point de focalisation pour doubler et gérer le déphasage. Ne pouvant donc pas jouer sur un rétrécissement de la focale de 50 cm choisie, nous avons décidé d'agrandir le faisceau initial d'un facteur 3 par un télescope permettant d'atteindre jusqu'à $4.2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (50 W à 166 kHz et $r_0 \sim 40 \mu\text{m}$ et $1.7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ pour 20 W). Les deux faisceaux résultants constituent les deux bras de l'interféromètre et on insère une ligne à retard manuelle dans le bras 2 pour conserver la superposition temporelle des bras 1 et 2.

L'angle α est introduit dans le plan vertical par une paire de miroirs légèrement inclinés verticalement dans chaque bras représentés en bleu foncé et violet sur la Figure 5.6. Le changement d'altitude entre les deux bras se convertira naturellement en angle au passage de la lentille de focalisation L_{foc} comme représenté dans la Figure 5.7 *Vue de côté*. Pour obtenir un angle le

plus proche de 10° entre les deux faisceaux, on est contraint d'utiliser une grande lentille de 7.62 cm de diamètre (3 pouces). Pour des faisceaux agrandis $\times 3$, soit de 8.1 mm de diamètre que l'on peut arrondir à 1 cm, on obtiendrait une distance de 6.6 cm entre le deux faisceaux au maximum soit un angle $2\alpha = 7.6^\circ$. Il faut faire attention à ne pas trop s'éloigner des 10° des calculs car le signal chiral est proportionnel à cet angle.

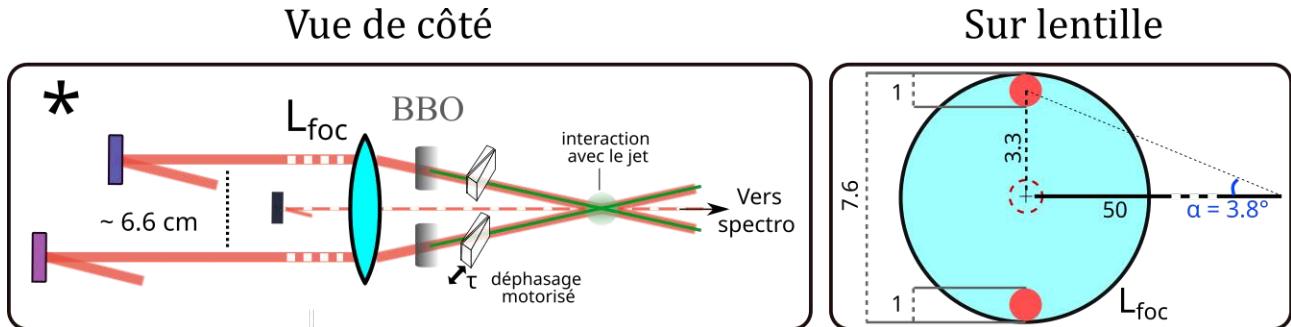


FIGURE 5.7 – Focus sur l'étape de focalisation avec une vue latérale du montage. Le cadre de droite indique les dimensions retenues et la représentation des faisceaux à l'échelle sur la lentille. Toutes les valeurs présentées sont en cm. La focale de 50 cm n'est pas représentée à l'échelle.

Le faisceau de référence (ligne discontinue) ne subit pas de changement d'altitude et passe quant à lui au centre de la lentille. Par la suite, un cristal doubleur de BBO est placé dans chaque bras pour obtenir du rayonnement à 515 nm et est suivi d'une paire de wedges motorisées anti-reflet 515/1030 nm pour le contrôle fin des déphasages $\phi_{\omega,2\omega}$. Il est important d'anticiper et de compenser le retard entre les deux couleurs dû à la traversée d'optiques comme nous en avons discuté au chapitre 4. Dans notre configuration de doublage après focalisation, nous avons limité cette source de délai. Cependant la traversée du hublot d'entrée en SiO_2 de la chambre de génération d'une épaisseur 1 mm génère un retard de l'impulsion à 515 nm de 83 fs par rapport à l'impulsion à 1030 nm dans chaque bras. Ceci aurait pu être évité si le doublage se faisait à l'intérieur de la chambre à vide. Dans notre cas, on pourra le compenser en ajoutant une lame biréfringente de calcite (- 593 fs/mm traversé) dans chaque bras (idéalement 140 μm mais des combinaisons de lames de calcite et silice peuvent être réalisées en fonction des épaisseurs disponibles). L'utilisation de ces lames peut aussi améliorer la qualité des polarisations comme expliqué au chapitre 4 mais en prenant en compte l'inclinaison de chaque bras.

5.3.3 Production et détection des harmoniques

Maintenant que le montage optique pour produire le champ chiral est présenté, il nous faut nous intéresser à la technique de génération d'harmoniques. La ligne de génération XUV dont nous disposons à l'origine est détaillé dans la thèse d'Antoine Comby. Elle a été conçue pour caractériser et utiliser le rayonnement harmonique généré dans les gaz rares et peut être décrite comme suit :

1. La première chambre à vide est la chambre de génération. C'est au centre de cette chambre que se rencontrent le jet de gaz (\sim quelques centaines de μm) et le laser intense focalisé (longueur de Rayleigh idéalement supérieure à la taille du jet). Cette chambre nécessite

un pompage rapide et conséquent par une pompe primaire roots de capacité $600 \text{ m}^3/\text{h}$ pour évacuer efficacement le gaz et éviter la réabsorption de l’XUV généré. La pression dans cette chambre est de l’ordre de 10^{-2} mbar . Dans ces conditions, la réabsorption est importante et cause une perte de 25% du signal lors de la propagation sur 5 cm à $5 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ (cas de l’argon).

2. Pour éviter cette perte, l’XUV généré passe rapidement par un trou de pompage différentiel de $500 \mu\text{m}$ qui permet d’isoler la chambre de génération en vide primaire de la chambre de détection en vide secondaire où l’XUV peut se propager.
3. Les autres chambres sont principalement composées d’instruments et de détecteurs pour caractériser le rayonnement généré (photodiode, spectromètre) ou pour le modifier et l’utiliser (miroirs de focalisation, sélection spectrale par filtre métallique). Dans ces chambres pompées par deux pompes turbo-moléculaires, la pression est proche de 10^{-6} mbar . La configuration nous intéressante ici est la détection et caractérisation du rayonnement. Pour ce faire, l’XUV est diffracté par un réseau cylindrique holographique à 1200 traits par mm (Shimadzu 30-002) qui disperse spatialement les harmoniques en fonction de leur longueur d’onde suivant l’axe horizontal et les focalise à 23.5 cm où on place un écran (MCP + Phosphore P46 rapide de phosphorescence $\sim 0.3 \mu\text{s}$ à l’écart entre deux tirs laser : $6 \mu\text{s}$ à 166 kHz et $0.5 \mu\text{s}$ pour notre plus haut taux de répétition 2 MHz).

Les modifications que nous allons apporter pour adapter cette ligne XUV à la détection d’harmoniques générées dans les molécules chirales vont principalement porter sur la chambre de génération. Il faut adapter la source de gaz mais également s’adapter à la nouvelle géométrie non colinéaire des faisceaux générateurs.

5.3.4 Modification de la ligne XUV

La Figure 5.8 présente une vision synthétique de la ligne XUV à construire depuis l’étape de focalisation. La partie spectromètre XUV reste inchangée par rapport au montage d’Antoine Comby. En revanche la chambre de génération va connaître de grands changements et il faut également penser à évacuer la puissance du fondamental restant après génération.

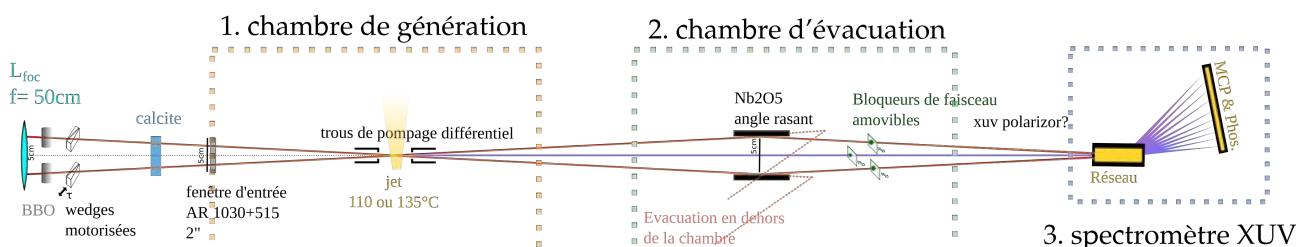


FIGURE 5.8 – Ligne XUV schématisée et simplifiée présentant les modifications et étapes essentielles à la génération d’harmoniques chirales depuis l’étape de focalisation. L’élément en calcite sert à compenser le délai entre les deux couleurs de chaque bras induit par la traversée du hublot en silice. Il sert également à nettoyer les polarisations.

5.3.4.1 Chambre de génération

Lorsqu'on génère des harmoniques dans un gaz atomique (généralement gaz noble), le jet de gaz est simplement créé en connectant une bouteille de ce gaz à une buse à l'intérieur de la chambre. Dans le cas de nos molécules chirales (ici la fenchone), nous allons devoir chauffer nos échantillons comme dans le VMI. Il faut donc prévoir le système de chauffage notamment sous vide pour ne pas que la vapeur condense au niveau de la buse. Un trou de $500 \mu\text{m}$ est percé dans un tube de 6 mm en inox pour former la buse qui sera connectée mécaniquement à une tuyère (forme d'entonnoir en jaune sur la Figure 5.9(a) et 5.10). Dans l'idée, le laser intercepte le jet en sortie de buse et génère un rayonnement XUV dans l'axe (axe du bras de référence ou bissectrice de l'angle entre les deux faisceaux). Il faut donc trouver le connecteur de la tuyère de part et d'autre pour permettre le passage laser. Un usinage mécanique précis est nécessaire pour assurer l'alignement du trou de la buse ($500 \mu\text{m}$) et des deux trous de $600 \mu\text{m}$ pour le passage du laser. La taille de ces trous est un compromis entre la taille de l'ensemble {faisceaux + angle} ($490 \mu\text{m}$) à ± 3 mm du waist et entre la fonction de trous de pompage différentiel qu'ils occupent. Un miroir réfléchissant vers l'extérieur de la chambre accompagné d'une petite fenêtre sont prévus pour monitorer le couplage laser/trou de pompage. La chambre de génération en dehors de la tuyère est pompée par une pompe secondaire turbo-moléculaire de 500 L/s tandis que la tuyère est pompée par la pompe primaire roots de $600 \text{ m}^3/\text{h}$ pour évacuer efficacement les molécules. Cependant, les molécules chirales peuvent rapidement polluer la pompe. On peut l'éviter un maximum en ajoutant un piège froid entre la tuyère et la pompe qui va condenser les molécules et ainsi freiner la dégradation de la pompe.

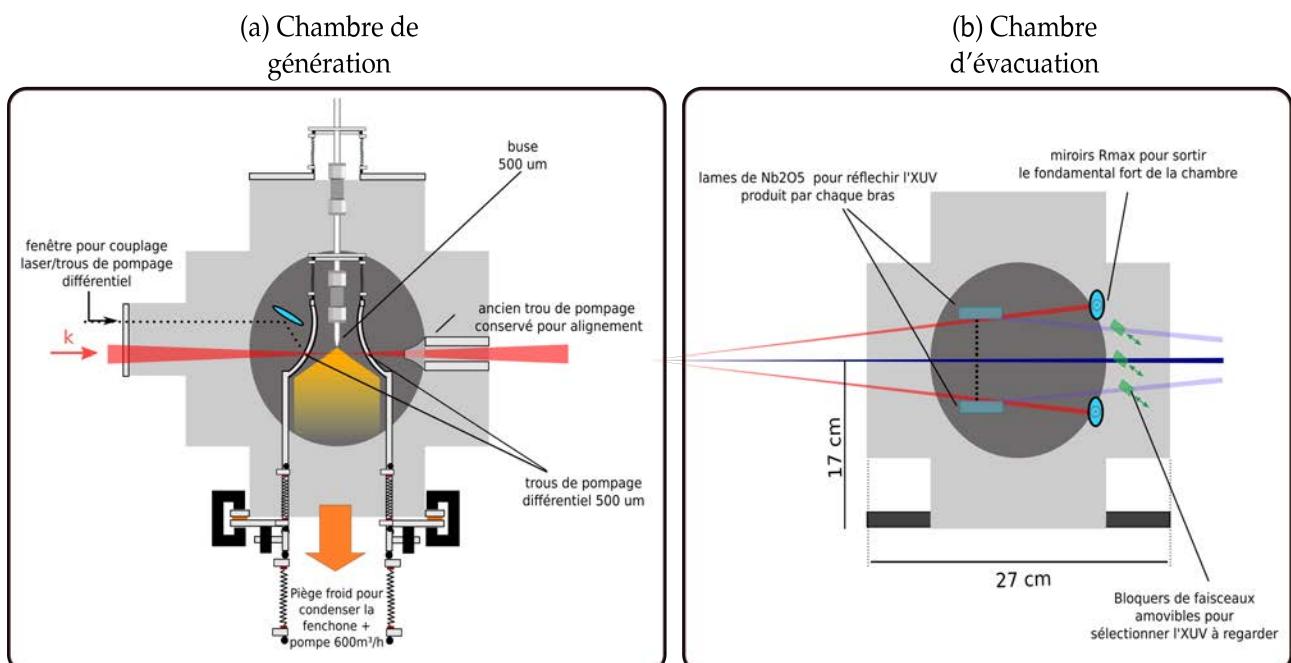


FIGURE 5.9 – Modification de la chambre de génération à gauche et implémentation d'une évacuation du faisceau fondamental à droite.

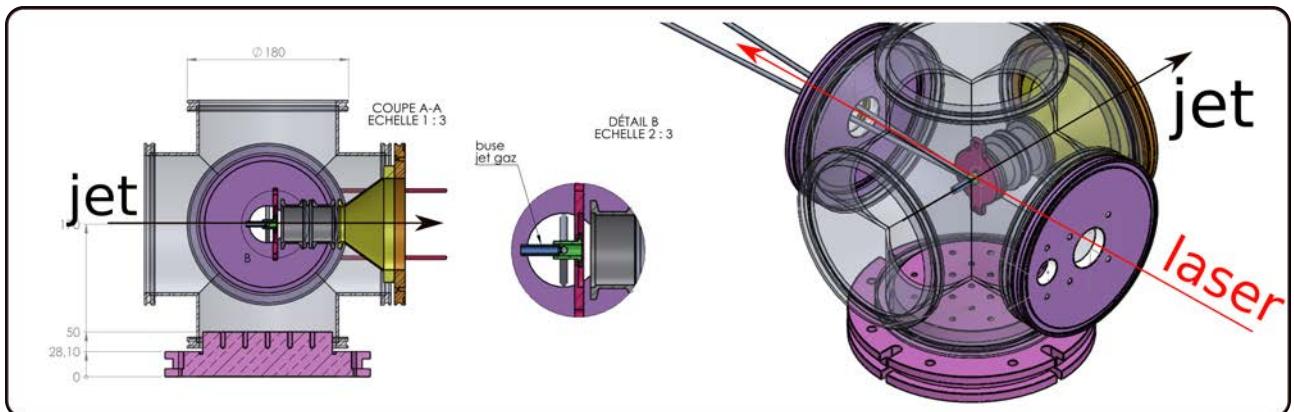


FIGURE 5.10 – Schéma et dimensionnement de la chambre de génération réalisé par Rodrigue Bouillaud. Les directions du jet et du laser sont respectivement indiquées en flèche noire et rouge.

5.3.4.2 Chambre d'évacuation

Les Figures 5.9(b) et 5.11 présentent la seconde modification à apporter. Trois éléments peuvent être insérés dans cette chambre où le plus important est l'évacuation de la forte puissance du fondamental (près de 50 W). En effet les faisceaux non colinéaires s'écartent l'un de l'autre au cours de la propagation après focalisation. Ils peuvent rapidement atteindre des parois, des optiques ou instruments et engendrer un danger par leur réflexion ou encore des dommages matériels du fait de la forte puissance du fondamental dans chaque bras. De ce fait, il est important de faire sortir ces faisceaux de la chambre de détection. L'évacuation du fondamental se fait par des miroirs qui envoient les faisceau en dehors de la chambre par un hublot avec traitement anti-reflet 1030/515 nm. Une deuxième implémentation possible dans cette chambre est l'ajout de lames de Nb_2O_5 à incidence rasante qui permettent la réflexion de l'XUV par chaque bras seul. Il pourrait être intéressant de rediriger et de mesurer ce signal d'harmonique également. Par la suite des bloqueurs de faisceaux amovibles peuvent sélectionner le faisceau XUV d'intérêt à imager.

5.4 Perspectives

Ce travail préliminaire de réflexion sur la réalisation de cette expérience s'est arrêté suite aux confinements successifs qui ont perturbé mes projets de deuxième année. Cette expérience étant difficile (superposition spatiale et temporelle de 4 faisceaux et contrôle de la phase relative entre ces faisceaux qui demande encore de la réflexion et beaucoup de tests), nous avons opté pour la réalisation d'expériences plus sûres en terme de résultats (l'étude de la rétrodiffusion chirale présentée au chapitre 3) à l'approche de la fin de thèse.

Parallèlement, des mesures sont réalisées à Ottawa par Zack Dubes *et al.*, qui s'intéressent aux distributions angulaires de photoélectrons que peut engendrer ce type de champ 3D chiral. Des premiers résultats encourageants ont été obtenus dans la photoionisation de gaz rares. L'ensemble des développements techniques présentés dans ce chapitre est prêt à être implanté – les chambres et optiques ont été livrées et sont disponibles. Si cette expérience montre des résul-

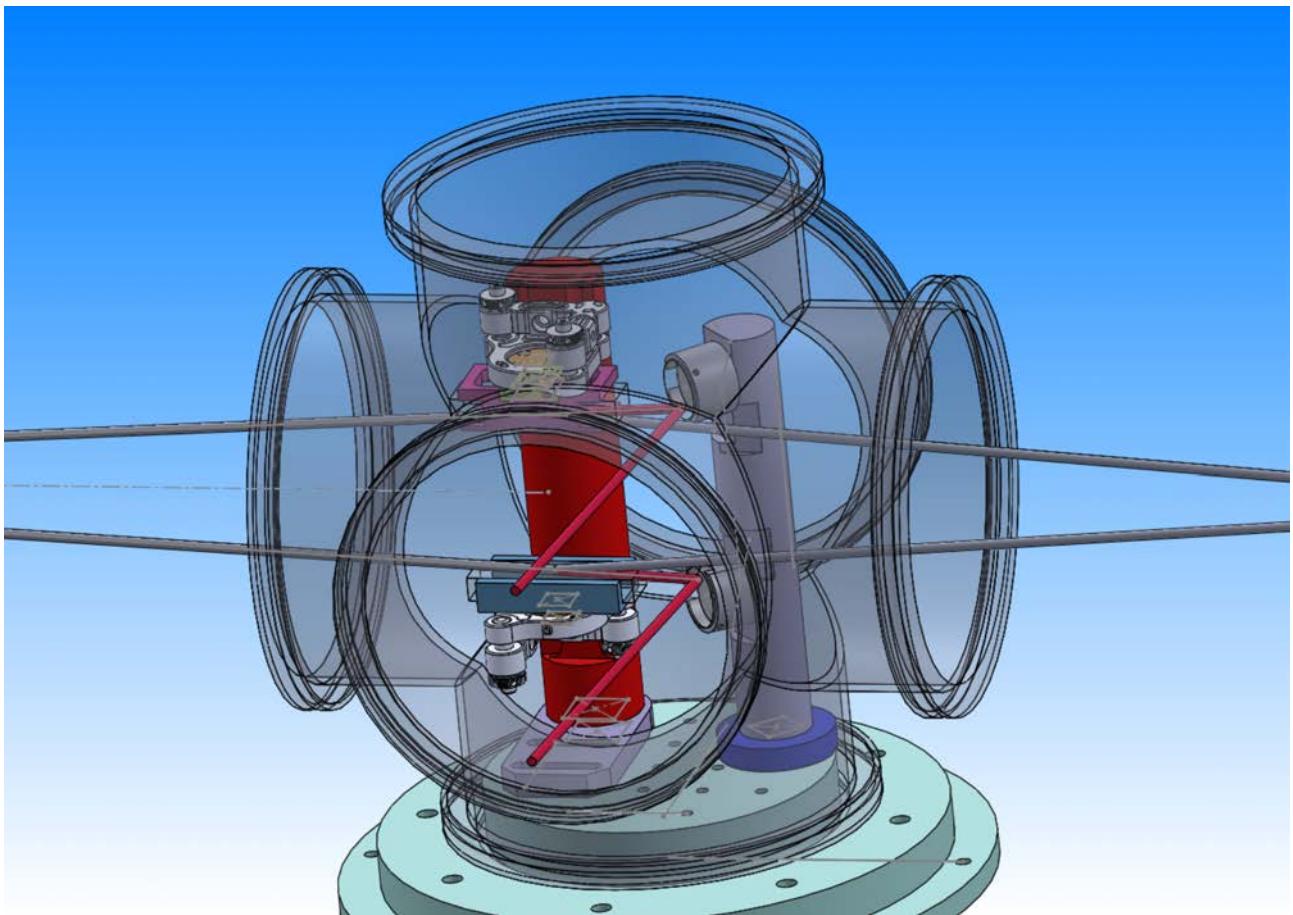


FIGURE 5.11 – Dimensionnement de la chambre d'évacuation et de redirection de l'XUV réalisé par Rodrigue Bouillaud.

tats prometteurs, le schéma optique présenté permettra grâce au bras de référence d'effectuer des mesures pompe-sonde et/ou mesures de la réponse harmonique chirale dans des molécules excitées pour en suivre la relaxation ultrarapide.

Conclusion générale

Les travaux exposés dans ce manuscrit sont très complémentaires au final. À l'origine de cette thèse, nous n'avions pas un projet précis d'étude mais plutôt une multitude d'idées à creuser se rejoignant toutes autour de la problématique des dynamiques chirales ultra-rapides femtoseconde et attoseconde. Les expériences ne se sont pas succédées chronologiquement comme dans l'ordre présenté ici mais des idées émergèrent notamment par le biais de collaborations et de discussions.

Dans ce manuscrit, nous avons donc étudié les dynamiques électroniques ultra-rapides dans le cadre de la photoionisation de molécules chirales. Une grande partie de ces travaux visait à étudier et sonder la chiralité moléculaire par le biais de l'interaction d'un électron diffusant dans un potentiel moléculaire chiral. Les asymétries en nombre de photoélectrons dans l'émission lors d'une ionisation de molécule chirale est une observable sensible que nous avons exploitée ici :

- (i) dans différents régimes d'ionisation : le régime multiphotonique résonant REMPI puis le champ fort et l'ionisation tunnel
- (ii) par des champs électriques dont l'état de polarisation est variable et contrôlé puis structuré par des schémas à deux couleurs.

Par une étude en régime multiphotonique résonant, nous avons démontré l'intérêt de la technique PEELD qui sonde le Dichroïsme de PhotoElectrons en balayant l'ELlipticité (chapitre 2). En modifiant l'excitation sélective de molécules, nous avons révélé des couplages entre états électroniques prenant place en moins de 60 fs. Combiné à un balayage de l'énergie d'excitation permettant de peupler différents états intermédiaires résonants, ces travaux rendent compte des différentes contributions au signal chiral asymétrique de différents états électroniques proches et de l'anisotropie d'excitation pour les révéler. En associant ces résultats à des calculs de sections efficaces d'absorption à deux photons, nous avons pu distinguer les contributions à l'asymétrie de deux états de Rydberg énergétiquement séparés d'une dizaine de meV, impossibles à résoudre avec nos impulsions fs et la résolution typique d'un VMI.

En se plaçant dans un régime de champ fort où la forme du champ électrique devient plus pertinente que l'énergie d'un photon, nous avons observé les premiers signaux chiraux de photoélectrons énergétiques (35 eV) rétrodiffusés par la méthode PEELD qui permet de trouver un compromis entre la probabilité de rediffusion et la chiralité optique du champ (chapitre 3).

Ce signal s'est révélé fort, pouvant atteindre près de 10%. Dans la région énergétique où interviennent les électrons directs et les électrons rétrodiffusés, nous avons observé un comportement particulier qui est actuellement en cours d'analyse.

En structurant les champs électriques à deux couleurs et en contrôlant l'amplitude, la polarisation et la phase relative des composantes, on peut contrôler les dynamiques électroniques dans l'ionisation. Nous avons ainsi révélé que le dichroïsme de photoélectrons est sensible à des variations sub-cycle (sub-fs) de la chiralité instantanée du champ. Ces travaux nous ont aussi ouvert des perspectives pour utiliser la chiralité moléculaire non plus comme objet d'étude, mais comme moyen de sonder le processus d'interaction laser matière en champ fort. Nous avons ainsi vu dans le chapitre 4 que la chiralité permet d'ajouter une dimension aux mesures, et qu'un signal chiral peut être une observable supplémentaire de choix à exploiter. En découplant l'ionisation en champ fort en une étape d'ionisation tunnel que nous ne contrôlons pas puis une étape de diffusion dans le potentiel que l'on peut modifier en supprimant le potentiel à longue portée, nous avons vu que l'une de nos deux observables chirales survit à la disparition du potentiel chiral dans l'étape de diffusion. Ceci indiquant alors que c'est dans le passage tunnel sous la barrière de potentiel que l'information chirale s'imprime, révélant alors l'existence d'une dynamique sous la barrière tunnel. La découverte de l'existence d'une dynamique sous la barrière et sa caractérisation sous forme d'une amplitude et d'une phase du paquet d'onde électronique impacte l'image du processus tunnel si mystérieux et convoité pouvant même réanimer les débats d'existence d'un "temps tunnel". Cette propriété intrinsèque au processus d'ionisation tunnel est une découverte générale qui ne s'applique pas spécifiquement au cas des molécules chirales mais qui a été mis en lumière grâce à elles, démontrant une nouvelle fois l'utilité de l'étude du dichroïsme de photoélectrons.

La caractérisation d'une chiralité instantanée à laquelle les photoélectrons sont sensibles, amène à des schémas de polarisation de plus en plus complexes dans les études de photoionisation de molécules chirales. Un exemple a été illustré dans le chapitre 5 où l'on a utilisé la sensibilité du processus de génération d'harmonique d'ordre élevé combiné avec un champ électrique globalement et localement chiral en 3D pour lequel les calculs prévoient l'émergence d'une nouvelle observable chirale forte et contrôlable, le rayonnement XUV émis.

Au cours de ces trois ans et demi de thèse, j'ai donc eu le plaisir de travailler à l'élaboration de ces résultats sondant la chiralité moléculaire à un degré toujours plus poussé mais aussi montrant que la chiralité moléculaire peut être elle-même une source augmentant le nombre d'observables dans des processus physiques généraux. Le contrôle de polarisations plus ou moins complexes a permis l'émergence de nouvelles techniques de discrimination chirale comme le PEELD qui présente des intérêts au-delà de la mesure de réponses chirales et qui pourrait être un nouvel outil de spectroscopie de femtochimie.

Bibliographie

- [Ammosov and Krainov, 1986] Ammosov, M. V. and Krainov, V. P. (1986). Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. page 4.
- [Ayuso et al., 2018] Ayuso, D., Neufeld, O., Ordonez, A. F., Decleva, P., Lerner, G., Cohen, O., Ivanov, M., and Smirnova, O. (2018). Locally and globally chiral fields for ultimate control of chiral light matter interaction. *arXiv :1809.01632 [physics]*. arXiv : 1809.01632.
- [Ayuso et al., 2019] Ayuso, D., Neufeld, O., Ordonez, A. F., Decleva, P., Lerner, G., Cohen, O., Ivanov, M., and Smirnova, O. (2019). Synthetic chiral light for efficient control of chiral light–matter interaction. *Nat. Photonics*, 13(12) :866–871.
- [Baykusheva and Wörner, 2018] Baykusheva, D. and Wörner, H. J. (2018). Chiral Discrimination through Bielliptical High-Harmonic Spectroscopy. *Physical Review X*, 8(3).
- [Baykusheva et al., 2019] Baykusheva, D., Zindel, D., Svoboda, V., Bommeli, E., Ochsner, M., Tehlar, A., and Wörner, H. J. (2019). Real-time probing of chirality during a chemical reaction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, page 201907189.
- [Beaulieu et al., 2017] Beaulieu, S., Comby, A., Clergerie, A., Caillat, J., Descamps, D., Dudovich, N., Fabre, B., Géneaux, R., Légaré, F., Petit, S., Pons, B., Porat, G., Ruchon, T., Taïeb, R., Blanchet, V., and Mairesse, Y. (2017). Attosecond-resolved photoionization of chiral molecules. page 7.
- [Beaulieu et al., 2018] Beaulieu, S., Comby, A., Descamps, D., Petit, S., Légaré, F., Fabre, B., Blanchet, V., and Mairesse, Y. (2018). Multiphoton Photoelectron Circular Dichroism of Limonene with Independent Polarization State Control of the Bound-Bound and Bound-Continuum Transitions. *J. Chem. Phys.*, 149(13) :134301. arXiv : 1801.08394.
- [Beaulieu et al., 2016a] Beaulieu, S., Comby, A., Fabre, B., Descamps, D., Ferré, A., Garcia, G., Géneaux, R., Légaré, F., Nahon, L., Petit, S., Ruchon, T., Pons, B., Blanchet, V., and Mairesse, Y. (2016a). Probing ultrafast dynamics of chiral molecules using time-resolved photoelectron circular dichroism. *Faraday Discuss.*, 194 :325–348.
- [Beaulieu et al., 2016b] Beaulieu, S., Ferré, A., Géneaux, R., Canonge, R., Descamps, D., Fabre, B., Fedorov, N., Légaré, F., Petit, S., Ruchon, T., Blanchet, V., Mairesse, Y., and Pons, B. (2016b). Universality of photoelectron circular dichroism in the photoionization of chiral molecules. *New J. Phys.*, 18(10) :102002.

-
- [Beck et al., 2015] Beck, A. R., Neumark, D. M., and Leone, S. R. (2015). Probing ultrafast dynamics with attosecond transient absorption. *Chemical Physics Letters*, 624 :119–130.
- [Bian et al., 2011] Bian, X.-B., Huismans, Y., Smirnova, O., Yuan, K.-J., Vrakking, M. J. J., and Bandrauk, A. D. (2011). Subcycle interference dynamics of time-resolved photoelectron holography with midinfrared laser pulses. *Phys. Rev. A*, 84(4) :043420.
- [Boge et al., 2014] Boge, R., Heuser, S., Sabbar, M., Lucchini, M., Gallmann, L., Cirelli, C., and Keller, U. (2014). Revealing the time-dependent polarization of ultrashort pulses with sub-cycle resolution. *Opt. Express*, 22(22) :26967.
- [Bordas et al., 1996] Bordas, C., Paulig, F., Helm, H., and Huestis, D. L. (1996). Photoelectron imaging spectrometry : Principle and inversion method. *Review of Scientific Instruments*, 67(6) :2257–2268.
- [Böwering et al., 2001] Böwering, N., Lischke, T., Schmidtke, B., Müller, N., Khalil, T., and Heinzmann, U. (2001). Asymmetry in Photoelectron Emission from Chiral Molecules Induced by Circularly Polarized Light. *Phys. Rev. Lett.*, 86(7) :1187–1190.
- [Calegari, 2016] Calegari, F. (2016). Advances in attosecond science. page 28.
- [Callahan et al., 2014] Callahan, P. T., Safak, K., Battle, P., Roberts, T. D., and Kärtner, F. X. (2014). Fiber-coupled balanced optical cross-correlator using PPKTP waveguides. *Opt. Express*, 22(8) :9749.
- [Carpeggiani et al., 2017] Carpeggiani, P., Reduzzi, M., Comby, A., Ahmadi, H., Kühn, S., Calegari, F., Nisoli, M., Frassetto, F., Poletto, L., Hoff, D., Ullrich, J., Schröter, C. D., Moshammer, R., Paulus, G. G., and Sansone, G. (2017). Vectorial optical field reconstruction by attosecond spatial interferometry. *Nature Photon*, 11(6) :383–389.
- [Casanova et al., 2016] Casanova, A., D'Acremont, Q., Santarelli, G., Dilhaire, S., and Courjaud, A. (2016). Ultrafast amplifier additive timing jitter characterization and control. *Opt. Lett.*, 41(5) :898.
- [Chandler and Houston, 1987] Chandler, D. W. and Houston, P. L. (1987). Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization. *The Journal of Chemical Physics*, 87(2) :1445–1447.
- [Cireasa et al., 2015] Cireasa, R., Boguslavskiy, A. E., Pons, B., Wong, M. C. H., Descamps, D., Petit, S., Ruf, H., Thiré, N., Ferré, A., Suarez, J., Higuet, J., Schmidt, B. E., Alharbi, A. F., Légaré, F., Blanchet, V., Fabre, B., Patchkovskii, S., Smirnova, O., Mairesse, Y., and Bhardwaj, V. R. (2015). Probing molecular chirality on a sub-femtosecond timescale. *Nature Physics*, 11(8) :654–658.

[Comby et al., 2016] Comby, A., Beaulieu, S., Boggio-Pasqua, M., Descamps, D., Légaré, F., Nahon, L., Petit, S., Pons, B., Fabre, B., Mairesse, Y., and Blanchet, V. (2016). Relaxation Dynamics in Photoexcited Chiral Molecules Studied by Time-Resolved Photoelectron Circular Dichroism : Toward Chiral Femtochemistry. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(22) :4514–4519.

[Comby et al., 2018] Comby, A., Bloch, E., Bond, C. M. M., Descamps, D., Miles, J., Petit, S., Rozen, S., Greenwood, J. B., Blanchet, V., and Mairesse, Y. (2018). Real-time determination of enantiomeric and isomeric content using photoelectron elliptical dichroism. *Nature Communications*, 9(1).

[Comby et al., 2020] Comby, A., Bond, C. M., Bloch, E., Descamps, D., Fabre, B., Petit, S., Mairesse, Y., Greenwood, J. B., and Blanchet, V. (2020). Using photoelectron elliptical dichroism (PEELD) to determine real-time variation of enantiomeric excess. *Chirality*, 32(10) :1225–1233.

[Comby et al., 2019] Comby, A., Descamps, D., Beauvarlet, S., Gonzalez, A., Guichard, F., Petit, S., Zaouter, Y., and Mairesse, Y. (2019). Cascaded harmonic generation from a fiber laser : a milliwatt XUV source. *Opt. Express*, 27(15) :20383.

[Corkum, 1993] Corkum, P. B. (1993). Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 71(13) :1994–1997.

[Corkum et al., 1994] Corkum, P. B., Burnett, N. H., and Ivanov, M. Y. (1994). Subfemtosecond pulses. *Opt. Lett.*, 19(22) :1870.

[Demekhin et al., 2018] Demekhin, P. V., Artemyev, A. N., Kastner, A., and Baumert, T. (2018). Photoelectron circular dichroism with two overlapping laser pulses of carrier frequencies and 2 linearly polarized in two mutually-orthogonal directions. page 6.

[Dreissigacker and Lein, 2014] Dreissigacker, I. and Lein, M. (2014). Photoelectron circular dichroism of chiral molecules studied with a continuum-state-corrected strong-field approximation. *Phys. Rev. A*, 89(5) :053406.

[Dribinski et al., 2002] Dribinski, V., Ossadtchi, A., Mandelshtam, V. A., and Reisler, H. (2002). Reconstruction of Abel-transformable images : The Gaussian basis-set expansion Abel transform method. *Review of Scientific Instruments*, 73(7) :2634–2642.

[Eckle et al., 2008] Eckle, P., Smolarski, M., Schlup, P., Biegert, J., Staudte, A., Schöffler, M., Müller, H. G., Dörner, R., and Keller, U. (2008). Attosecond angular streaking. *Nature Phys*, 4(7) :565–570.

[Eppink and Parker, 1997] Eppink, A. T. J. B. and Parker, D. H. (1997). Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Review of Scientific Instruments*, 68(9) :3477–3484.

-
- [Faria and Maxwell, 2019] Faria, C. F. d. M. and Maxwell, A. S. (2019). It is all about phases : ultrafast holographic photoelectron imaging. *arXiv :1906.11781 [physics]*. arXiv : 1906.11781.
- [Fedorov et al., 2020] Fedorov, N., Beaulieu, S., Belsky, A., Blanchet, V., Bouillaud, R., De Anda Villa, M., Filippov, A., Fourment, C., Gaudin, J., Grisenti, R. E., Lamour, E., Lévy, A., Macé, S., Mairesse, Y., Martin, P., Martinez, P., Noé, P., Papagiannouli, I., Pata-nen, M., Petit, S., Vernhet, D., Veyrinas, K., and Descamps, D. (2020). Aurore : A platform for ultrafast sciences. *Review of Scientific Instruments*, 91(10) :105104.
- [Fehre et al., 2019] Fehre, K., Eckart, S., Kunitski, M., Janke, C., Trabert, D., Rist, J., Weller, M., Hartung, A., Pitzer, M., Schmidt, L. P. H., Jahnke, T., Dörner, R., and Schöffler, M. S. (2019). Angular streaking in strong field ionization of chiral molecules. *Phys. Rev. Research*, 1(3) :033045.
- [Ferray et al., 1988] Ferray, M., L'Huillier, A., Li, X. F., Lompre, L. A., Mainfray, G., and Manus, C. (1988). Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 21(3) :L31–L35.
- [Ferré et al., 2016] Ferré, A., Soifer, H., Pedatzur, O., Bourassin-Bouchet, C., Bruner, B., Canonge, R., Catoire, F., Descamps, D., Fabre, B., Mével, E., Petit, S., Dudovich, N., and Mairesse, Y. (2016). Two-Dimensional Frequency Resolved Optomolecular Gating of High-Order Harmonic Generation. *Phys. Rev. Lett.*, 116(5) :053002.
- [Garcia et al., 2013] Garcia, G. A., Nahon, L., Daly, S., and Powis, I. (2013). vibrationally induced inversion of photoelectron forward-backward asymmetry in chiral molecule photoionization by circularly polarized light. *Nat Commun*, 4(1) :2132.
- [Garcia et al., 2003] Garcia, G. A., Nahon, L., Lebech, M., Houver, J.-C., Dowek, D., and Powis, I. (2003). Circular dichroism in the photoelectron angular distribution from randomly oriented enantiomers of camphor. *The Journal of Chemical Physics*, 119(17) :8781–8784.
- [Garcia et al., 2004] Garcia, G. A., Nahon, L., and Powis, I. (2004). Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion. *Review of Scientific Instruments*, 75(11) :4989–4996.
- [Ghimire et al., 2011] Ghimire, S., DiChiara, A. D., Sistrunk, E., Agostini, P., DiMauro, L. F., and Reis, D. A. (2011). Observation of high-order harmonic generation in a bulk crystal. *Nature Phys*, 7(2) :138–141.
- [Ghimire and Reis, 2019] Ghimire, S. and Reis, D. A. (2019). High-harmonic generation from solids. *Nature Phys*, 15(1) :10–16.
- [Goetz et al., 2017] Goetz, R. E., Isaev, T. A., Nikoobakht, B., Berger, R., and Koch, C. P. (2017). 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) :024306.

-
- [Haessler et al., 2011] Haessler, S., Caillat, J., and Salières, P. (2011). Self-probing of Molecules with High Harmonic Generation. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 44(20) :203001. arXiv : 2103.16228.
- [Harada et al., 2018] Harada, Y., Haraguchi, E., Kaneshima, K., and Sekikawa, T. (2018). Circular dichroism in high-order harmonic generation from chiral molecules. *Physical Review A*, 98(2).
- [Hickstein et al., 2012] Hickstein, D. D., Ranitovic, P., Witte, S., Tong, X.-M., Huismans, Y., Arpin, P., Zhou, X., Keister, K. E., Hogle, C. W., Zhang, B., Ding, C., Johnsson, P., Toshima, N., Vrakking, M. J. J., Murnane, M. M., and Kapteyn, H. C. (2012). Direct Visualization of Laser-Driven Electron Multiple Scattering and Tunneling Distance in Strong-Field Ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 109(7) :073004.
- [Itatani et al., 2004] Itatani, J., Levesque, J., Zeidler, D., Niikura, H., Pépin, H., Kieffer, J. C., Corkum, P. B., and Villeneuve, D. M. (2004). Tomographic imaging of molecular orbitals. *Nature*, 432(7019) :867–871.
- [Kastner et al., 2020] Kastner, A., Koumarianou, G., Glodic, P., Samartzis, P. C., Ladda, N., Ranecky, S. T., Ring, T., Vasudevan, S., Witte, C., Braun, H., Lee, H.-G., Senftleben, A., Berger, R., Park, G. B., Schäfer, T., and Baumert, T. (2020). High-resolution resonance-enhanced multiphoton photoelectron circular dichroism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(14) :7404–7411.
- [Kastner et al., 2019] Kastner, A., Ring, T., Braun, H., Senftleben, A., and Baumert, T. (2019). Observation of photoelectron circular dichroism using a nanosecond laser. *ChemPhysChem*, page cphc.201900289. arXiv : 2105.09612.
- [Kastner et al., 2017] Kastner, A., Ring, T., Krüger, B. C., Park, G. B., Schäfer, T., Senftleben, A., and Baumert, T. (2017). Intermediate state dependence of the photoelectron circular dichroism of fenchone observed via femtosecond resonance-enhanced multi-photon ionization. *The Journal of Chemical Physics*, 147(1) :013926.
- [Kheifets, 2020] Kheifets, A. S. (2020). The attoclock and the tunneling time debate. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 53(7) :072001.
- [Kim et al., 2012] Kim, J., Jung, K., Kim, C., Kim, H., Kim, T., Park, S., Song, Y., and Yang, H. (2012). Progress in ultrafast fiber lasers for ultralow-jitter signal sources. page 823715, San Francisco, California, USA.
- [Kitzler and Lezius, 2005] Kitzler, M. and Lezius, M. (2005). Spatial Control of Recollision Wave Packets with Attosecond Precision. *Phys. Rev. Lett.*, 95(25) :253001.
- [Landsman et al., 2014] Landsman, A. S., Weger, M., Maurer, J., Boge, R., Ludwig, A., Heuser, S., Cirelli, C., Gallmann, L., and Keller, U. (2014). Ultrafast resolution of tunneling delay time. *Optica*, 1(5) :343.

-
- [Lehmann et al., 2013] Lehmann, C. S., Ram, N. B., Powis, I., and Janssen, M. H. M. (2013). Imaging photoelectron circular dichroism of chiral molecules by femtosecond multiphoton coincidence detection. *The Journal of Chemical Physics*, 139(23) :234307.
- [Lewenstein et al., 1994] Lewenstein, M., Balcou, P., Ivanov, M. Y., L'Huillier, A., and Corkum, P. B. (1994). Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Phys. Rev. A*, 49(3) :2117–2132.
- [Liang et al., 1994] Liang, Y., Augst, S., Chin, S. L., Beaudoin, Y., and Chaker, M. (1994). High harmonic generation in atomic and diatomic molecular gases using intense picosecond laser pulses-a comparison. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 27(20) :5119–5130.
- [Lipkin, 1964] Lipkin, D. M. (1964). Existence of a New Conservation Law in Electromagnetic Theory. *Journal of Mathematical Physics*, 5(5) :696–700.
- [Lux et al., 2012] Lux, C., Wollenhaupt, M., Bolze, T., Liang, Q., Köhler, J., Sarpe, C., and Baumert, T. (2012). Circular Dichroism in the Photoelectron Angular Distributions of Camphor and Fenchone from Multiphoton Ionization with Femtosecond Laser Pulses. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(20) :5001–5005.
- [Lux et al., 2014] Lux, C., Wollenhaupt, M., Sarpe, C., and Baumert, T. (2014). Photoelectron Circular Dichroism of Bicyclic Ketones from Multiphoton Ionization with Femtosecond Laser Pulses. *ChemPhysChem*, 16(1) :115–137.
- [Lyngå et al., 1996] Lyngå, C., L'Huillier, A., and Wahlström, C.-G. (1996). High-order harmonic generation in molecular gases. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 29(14) :3293–3302.
- [L'Huillier et al., 1993] L'Huillier, A., Lewenstein, M., Salières, P., Balcou, P., Ivanov, M. Y., Larsson, J., and Wahlström, C. G. (1993). High-order Harmonic-generation cutoff. *Phys. Rev. A*, 48(5) :R3433–R3436.
- [Mairesse et al., 2010] Mairesse, Y., Higuet, J., Dudovich, N., Shafir, D., Fabre, B., Mével, E., Constant, E., Patchkovskii, S., Walters, Z., Ivanov, M. Y., and Smirnova, O. (2010). High Harmonic Spectroscopy of Multichannel Dynamics in Strong-Field Ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 104(21) :213601.
- [Mancuso et al., 2016] Mancuso, C. A., Hickstein, D. D., Dorney, K. M., Ellis, J. L., Hasović, E., Knut, R., Grychtol, P., Gentry, C., Gopalakrishnan, M., Zusin, D., Dollar, F. J., Tong, X.-M., Milošević, D. B., Becker, W., Kapteyn, H. C., and Murnane, M. M. (2016). Controlling electron-ion rescattering in two-color circularly polarized femtosecond laser fields. *Phys. Rev. A*, 93(5) :053406.
- [Mancuso et al., 2015] Mancuso, C. A., Hickstein, D. D., Grychtol, P., Knut, R., Kfir, O., Tong, X.-M., Dollar, F., Zusin, D., Gopalakrishnan, M., Gentry, C., Turgut, E., Ellis, J. L., Chen, M.-C., Fleischer, A., Cohen, O., Kapteyn, H. C., and Murnane, M. M. (2015). Strong-field ionization with two-color circularly polarized laser fields. *Phys. Rev. A*, 91(3) :031402.

-
- [Manzhos and Loock, 2003] Manzhos, S. and Loock, H.-P. (2003). Photofragment image analysis using the Onion-Peeling Algorithm. *Computer Physics Communications*, 154(1) :76–87.
- [Miles et al., 2017] Miles, J., Fernandes, D., Young, A., Bond, C., Crane, S., Ghafur, O., Townsend, D., Sá, J., and Greenwood, J. (2017). A new technique for probing chirality via photoelectron circular dichroism. *Analytica Chimica Acta*, 984 :134–139.
- [Müller et al., 2020] Müller, A. D., Kutscher, E., Artemyev, A. N., and Demekhin, P. V. (2020). Photoelectron circular dichroism in the multiphoton ionization by short laser pulses. III. Photoionization of fenchone in different regimes. *J. Chem. Phys.*, 152(4) :044302.
- [Nahon et al., 2006] Nahon, L., Garcia, G. A., Harding, C. J., Mikajlo, E., and Powis, I. (2006). 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) :114309.
- [Nahon et al., 2016] Nahon, L., Nag, L., Garcia, G. A., Myrgorodska, I., Meierhenrich, U., Beaulieu, S., Wanie, V., Blanchet, V., Géneaux, R., and Powis, I. (2016). Determination of accurate electron chiral asymmetries in fenchone and camphor in the VUV range : sensitivity to isomerism and enantiomeric purity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(18) :12696–12706.
- [Neufeld and Cohen, 2018] Neufeld, O. and Cohen, O. (2018). Optical Chirality in Nonlinear Optics : Application to High Harmonic Generation. *Phys. Rev. Lett.*, 120(13) :133206.
- [Patchkovskii, 2009] Patchkovskii, S. (2009). Nuclear Dynamics in Polyatomic Molecules and High-Order Harmonic Generation. *Phys. Rev. Lett.*, 102(25) :253602.
- [Paul et al., 2001] Paul, P. M., Toma, E. S., Breger, P., Mullot, G., Augé, F., Balcou, P., Muller, H. G., and Agostini, P. (2001). Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation. *Science*, 292(5522) :1689–1692.
- [Paulus et al., 1994] Paulus, G. G., Nicklich, W., Xu, H., Lambropoulos, P., and Walther, H. (1994). Plateau in above threshold ionization spectra. *Phys. Rev. Lett.*, 72(18) :2851–2854.
- [Peticolas,] Peticolas, W. L. Multiphoton Spectroscopy. page 28.
- [Powis et al., 2008] Powis, I., Harding, C. J., Garcia, G. A., and Nahon, L. (2008). A Valence Photoelectron Imaging Investigation of Chiral Asymmetry in the Photoionization of Fenchone and Camphor. *ChemPhysChem*, 9(3) :475–483.
- [Pulm et al., 1997] Pulm, F., Schramm, J., Hormes, J., Grimme, S., and Peyerimhoff, S. D. (1997). Theoretical and experimental investigations of the electronic circular dichroism and absorption spectra of bicyclic ketones. *Chemical Physics*, 224(2-3) :143–155.
- [Richter et al., 2015] Richter, M., Kunitski, M., Schöffler, M., Jahnke, T., Schmidt, L. P., Li, M., Liu, Y., and Dörner, R. (2015). Streaking Temporal Double-Slit Interference by an Orthogonal Two-Color Laser Field. *Phys. Rev. Lett.*, 114(14) :143001.

-
- [Ritchie, 1976] Ritchie, B. (1976). Theory of the angular distribution of photoelectrons ejected from optically active molecules and molecular negative ions. *Phys. Rev. A*, 13(4) :1411–1415.
- [Rozen et al., 2019] Rozen, S., Comby, A., Bloch, E., Beauvarlet, S., Descamps, D., Fabre, B., Petit, S., Blanchet, V., Pons, B., Dudovich, N., and Mairesse, Y. (2019). Controlling Subcycle Optical Chirality in the Photoionization of Chiral Molecules. *Phys. Rev. X*, 9(3) :031004. Publisher : American Physical Society.
- [Sainadh et al., 2019] Sainadh, U. S., Xu, H., Wang, X., Atia-Tul-Noor, A., Wallace, W. C., Douguet, N., Bray, A., Ivanov, I., Bartschat, K., Kheifets, A., Sang, R. T., and Litvinyuk, I. V. (2019). Attosecond angular streaking and tunnelling time in atomic hydrogen. *Nature*, 568(7750) :75–77.
- [Sakai and Miyazaki, 1995] Sakai, H. and Miyazaki, K. (1995). High-order harmonic generation in nitrogen molecules with subpicosecond visible dye-laser pulses. *Appl. Phys. B*, 61(5) :493–498.
- [Sansone et al., 2006] Sansone, G., Benedetti, E., Calegari, F., Vozzi, C., Avaldi, L., Flammini, R., Poletto, L., Villoresi, P., Altucci, C., Velotta, R., Stagira, S., De Silvestri, S., and Nisoli, M. (2006). Isolated Single-Cycle Attosecond Pulses. *Science*, 314(5798) :443–446.
- [Santra et al., 2011] Santra, R., Yakovlev, V. S., Pfeifer, T., and Loh, Z.-H. (2011). Theory of attosecond transient absorption spectroscopy of strong-field-generated ions. *Phys. Rev. A*, 83(3) :033405.
- [Schafer et al., 1993] Schafer, K. J., Yang, B., DiMauro, L. F., and Kulander, K. C. (1993). Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff. *Phys. Rev. Lett.*, 70(11) :1599–1602.
- [Schibli et al., 2003] Schibli, T. R., Kim, J., Kuzucu, O., Gopinath, J. T., Tandon, S. N., Petrich, G. S., Kolodziejski, L. A., Fujimoto, J. G., Ippen, E. P., and Kaertner, F. X. (2003). Attosecond active synchronization of passively mode-locked lasers by balanced cross correlation. page 3.
- [Shafir et al., 2009] Shafir, D., Mairesse, Y., Villeneuve, D. M., Corkum, P. B., and Dudovich, N. (2009). Atomic wavefunctions probed through strong-field light–matter interaction. *Nature Phys*, 5(6) :412–416.
- [Shafir et al., 2012] Shafir, D., Soifer, H., Bruner, B. D., Dagan, M., Mairesse, Y., Patchkovskii, S., Ivanov, M. Y., Smirnova, O., and Dudovich, N. (2012). Resolving the time when an electron exits a tunnelling barrier. *Nature*, 485(7398) :343–346.
- [Singh et al., 2020] Singh, D. P., De Oliveira, N., Garcia, G. A., Vredenborg, A., and Powis, I. (2020). Experimental and Theoretical Investigation of the 3sp(d) Rydberg States of Fen-chone by Polarized Laser Resonance-Enhanced-Multiphoton-Ionization and Fourier Transform VUV Absorption Spectroscopy. *ChemPhysChem*, 21(21) :2468–2483.

-
- [Smirnova et al., 2009] Smirnova, O., Mairesse, Y., Patchkovskii, S., Dudovich, N., Villeneuve, D., Corkum, P., and Ivanov, M. Y. (2009). High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules. *Nature*, 460(7258) :972–977.
- [Sola et al., 2006] Sola, I. J., Mével, E., Elouga, L., Constant, E., Strelkov, V., Poletto, L., Villoresi, P., Benedetti, E., Caumes, J.-P., Stagira, S., Vozzi, C., Sansone, G., and Nisoli, M. (2006). Controlling attosecond electron dynamics by phase-stabilized polarization gating. *Nature Phys*, 2(5) :319–322.
- [Tang and Cohen, 2010] Tang, Y. and Cohen, A. E. (2010). Optical Chirality and Its Interaction with Matter. *Phys. Rev. Lett.*, 104(16) :163901.
- [Tang and Cohen, 2011] Tang, Y. and Cohen, A. E. (2011). Enhanced Enantioselectivity in Excitation of Chiral Molecules by Superchiral Light. *Science*, 332(6027) :333–336.
- [Torlina et al., 2015] Torlina, L., Morales, F., Kaushal, J., Ivanov, I., Kheifets, A., Zielinski, A., Scrinzi, A., Muller, H. G., Sukiasyan, S., Ivanov, M., and Smirnova, O. (2015). Interpreting attoclock measurements of tunnelling times. *Nature Phys*, 11(6) :503–508.
- [Uiberacker et al., 2007] Uiberacker, M., Uphues, T., Schultze, M., Verhoef, A. J., Yakovlev, V., Kling, M. F., Rauschenberger, J., Kabachnik, N. M., Schröder, H., Lezius, M., Kompa, K. L., Muller, H.-G., Vrakking, M. J. J., Hendel, S., Kleineberg, U., Heinzmann, U., Drescher, M., and Krausz, F. (2007). Attosecond real-time observation of electron tunnelling in atoms. *Nature*, 446(7136) :627–632.
- [Ulrich et al., 2008] Ulrich, V., Barth, S., Joshi, S., Hergenhahn, U., Mikajlo, E., Harding, C. J., and Powis, I. (2008). Giant Chiral Asymmetry in the C 1sCore Level Photoemission from Randomly Oriented Fenchone Enantiomers. *J. Phys. Chem. A*, 112(16) :3544–3549.
- [Vrakking, 2001] Vrakking, M. J. J. (2001). An iterative procedure for the inversion of two-dimensional ion/photoelectron imaging experiments. *Review of Scientific Instruments*, 72(11) :4084–4089.
- [Walker et al., 1996] Walker, B., Sheehy, B., Kulander, K. C., and DiMauro, L. F. (1996). Elastic Rescattering in the Strong Field Tunneling Limit. *Phys. Rev. Lett.*, 77(25) :5031–5034.
- [Wiley and McLaren, 1955] Wiley, W. C. and McLaren, I. H. (1955). Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Review of Scientific Instruments*, 26(12) :1150–1157.
- [Würzler et al., 2018] Würzler, D., Eicke, N., Möller, M., Seipt, D., Sayler, A. M., Fritzsche, S., Lein, M., and Paulus, G. G. (2018). Velocity map imaging of scattering dynamics in orthogonal two-color fields. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 51(1) :015001.

[Zhang et al., 2014] Zhang, L., Xie, X., Roither, S., Kartashov, D., Wang, Y., Wang, C., Schöf-
fler, M., Shafir, D., Corkum, P. B., Baltuška, A., Ivanov, I., Kheifets, A., Liu, X., Staudte,
A., and Kitzler, M. (2014). Laser-sub-cycle two-dimensional electron-momentum mapping
using orthogonal two-color fields. *Physical Review A*, 90(6).

Lexique et acronymes utiles

ATI : Above Threshold Ionization

BCBC : Bi-Circulaire Bi-Chromatique

CEP : Carrier Enveloppe Phase

CTMC : Classical Trajectory Monte Carlo

COLTRIMS : COLd Target Recoil-Ion Momentum Spectroscopy

ESCARGOT : Enantiomeric Sub Cycle Antisymmetric Response Gated by Orthogonal Two colors

GHOE : Génération d'Harmoniques d'Ordre Élevé

HOMO : Higher Occupied molecular orbital

LCP : Left Circularly Polarized

MCP : MicroChannel Plate

OTC : Orthogonal Two Colors

PAD : Photoelectron Angular Distribution

PID : Proportionnel-Intégral-Dérivateur

PECD : PhotoElectron Circular Dichroism

PEELD : PhotoElectron Elliptical Dichroism

POE : Paquet d'Onde Electronique

RCP : Right Circularly Polarized

REMPI : Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization

SFA : Strong Field Approximation

SHG : Second Harmonic Generation

TDSE : Time Dependant Schrödinger Equation

TF : Transformée de Fourier

VMI : Velocity Map Imaging

UV, VUV, XUV : UltraViolet, Vacuum UV, eXtrême UV