



THÈSE

Présentée et soutenue publiquement
le 1 juillet 2013 à



L'Université Bordeaux 1

École doctorale des Sciences Physiques et de l'ingénieur

par **Charles Handschin**

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : Lasers, Matière et Nanosciences

Numéro d'ordre : 4814

Spectroscopie EUV résolue temporellement à l'échelle femtoseconde par imagerie de vecteur vitesse et génération d'harmoniques d'ordres élevés

Composition du jury

Président :	M. Christian Naulin	Professeur des universités, Université Bordeaux 1.
Rapporteurs :	Mme Danielle Dowek	Directrice de recherche CNRS, Université Paris-Sud.
	M. Bertrand Carré	Directeur de recherche CEA Saclay.
Examineur :	Mme Tatiana Marchenko	Chargée de recherche CNRS, Université Pierre et Marie Curie
Directeur de thèse :	M. Éric Mével	Professeur des universités, Université Bordeaux 1.
Co-Directeur :	M. Baptiste Fabre	Maître de conférences des universités, Université Bordeaux 1.



Centre Lasers Intenses et Applications - UMR 5107

Remerciements

Voici l'achèvement de cette thèse qui prend finalement place avec plus de trois années passées au sein des locaux du CELIA. Trois ans, ça laisse le temps de rencontrer du monde et de partager de bons moments ensemble, que ce soit au bureau, en salle de manip, en conférences ou ailleurs. Et là, je me dois de féliciter le CELIA entier pour la bonne ambiance qui y règne en général. Car si cela n'a pas été toujours facile, avec des journées souvent bien chargées, des expériences infaisables qui semblent ne jamais en finir (ce qui d'ailleurs nous a amené à introduire le concept des mille et une nuits au CELIA), je pense pouvoir affirmer que les matinées où je me suis réveillé avec une envie manquante d'aller au laboratoire n'ont pas été nombreuses. Et c'est à cette bonne symbiose du CELIA que je dois cela. Alors merci au CELIA entier et en particulier au groupe *Harmoniques* qui m'a accueilli durant cette thèse et avec qui j'ai eu l'honneur de travailler.

Merci à mon directeur de thèse Eric Mével pour m'avoir accepté en thèse. Merci à lui pour tous ses conseils durant ces années, pour s'être toujours montré aimable envers moi, ainsi que pour la patience qu'il a su montrer lors de la rédaction de mon manuscrit. Merci également à tous les membres du jury de thèse, pour avoir accepté leur fonction et m'avoir fait part de toutes leurs remarques constructives. Merci aux deux rapporteurs, Danielle Dowek et Bertrand Carré pour avoir relu en détail mon manuscrit de thèse, malgré les délais imposés. Merci à Christian Naulin pour avoir présidé la soutenance. Merci à Tatiana Marchenko, qui bien que non francophone d'origine, a réalisé son rôle d'examinatrice, avec un manuscrit écrit en français.

Merci aussi à toutes les personnes qui ont eu l'occasion de m'encadrer durant ma thèse. Je pense entre autres à Valérie, infatigable, qui bien qu'elle n'ait eu aucune fonction officielle de direction en ce qui me concerne, s'est vouée "corps et âme" au projet de cette thèse. S'il y a bien une personne qui a vécu autant que moi les difficultés de cette thèse, on peut dire que c'est Valérie. Alors merci Valérie pour ton aide et toute l'énergie que tu as pu apporter. Merci à Yann pour son côté pragmatique et son efficacité en salle de manip. Merci à lui pour le temps qu'il a su me consacrer et son aptitude à redonner courage et force dans les moments difficiles, grâce à quelques boutades bien placées. Merci à lui pour m'avoir appris à travailler en groupe. Merci à Baptiste bien évidemment, pour son côté amical et souriant, pour avoir relu ma thèse, et pour sa capacité à faire passer les corrections sur le ton de la plaisanterie. Grâce à lui, je sais maintenant que l'on ne dit pas "des galettes à microcanaux" mais "des galettes de microcanaux"! Je vous en laisse lui demander la raison. . .

Enfin, merci à mes collègues thésards de bureau avec qui j'ai eu le privilège de partager la même pièce durant ces dernières années. Quatre dans un bureau de 9 m², c'est parfois un peu la promiscuité, la nécessité d'aérer régulièrement la pièce ou de porter des Boules Quies, mais c'est aussi l'occasion de renforcer les liens d'entraide et d'amitié. Merci à Hartmut qui a débuté sa thèse en même temps que moi et avec qui j'ai travaillé en étroite collaboration.

Être deux thésards de même statut à travailler sur des thématiques proches et dans une même salle de laboratoire, ce n'est pas forcément évident ; et je dois avouer que nous nous en sommes plutôt bien sortis, avec une entente remarquable. Merci de m'avoir accompagné durant toutes ces journées. Merci pour ton côté humble et respectueux, mais aussi pour ta personnalité bien à toi, pour ton "Hartmut salut !" qui en a fait rire plus d'un. Merci pour les soirées animées dans ta coloc d'auberge espagnole. Merci également à Ondrej avec qui j'ai aussi partagé trois années et de bons MoMents. Merci à lui pour son côté Rock'n'roll et déconnant permanent. Au moins, on ne s'ennuie pas avec toi au labo et on excusera ta petite réticence à prêter du matériel aux gens d'en face, sauf lorsqu'il s'agit de graisse à vide... Bon courage pour la rédaction ! Merci à Antoine, précurseur de Ondrej, pour m'avoir appris que dans la vie il fallait tout déchirer pour s'en sortir. J'ai très vite compris ton concept de "soirée de congé". Merci aussi pour m'avoir permis d'assister à UVX 2010 en attrapant le dernier bateau pour Porquerolles grâce à une intense conduite en fourgon. Merci à Pamélie pour avoir apporté sa touche de féminité dans le bureau. Merci à elle pour m'avoir incité à découvrir New-York en retour de conférence Gordon, même si la visite s'est finalement résumée à une course à pied, valises sous le bras, dans Manhattan. Et merci pour les soirées Guitare-Héro dans ton appart ! On a bien rigolé ! Merci à Julien, qui représente pour moi le doyen des doctorants *Harmoniques*. Merci pour sa gentillesse et son calme habituel. Merci aussi à Matthieu, qui m'a accueilli dans son bureau pour mes derniers mois de rédaction. Merci à lui pour sa discrétion et pour m'avoir supporté. En parlant de discrétion, merci à Momo pour avoir été moins bruyant que son fantôme. A l'inverse, merci à Folker d'avoir su se calmer pour la concentration des uns et des autres, et aussi, ne serait-ce le temps d'un stage, d'avoir mis la main à la pâte concernant l'amélioration du VMI.

Je pense avoir fait le tour du bureau. Je passe donc aux autres collègues. Merci à Fabrice pour son apport précieux en théorie, toujours prêt à répondre aux questions physiques qu'on lui pose. Merci aussi pour le Fabrice des années 2011-2012 que tu auras été. Pour moi, tu resteras celui-là... Merci à Gamélie pour avoir assumé d'être la seule fille du groupe avant l'arrivée de Pamélie et Valérie. Merci pour ta crémaillère d'adieu où nous nous sommes bien amusés. Un grand merci à Francisco, avec qui j'ai partagé des moments bien sympas en-dehors du labo. Merci pour tous ces weekends à Bombannes à faire du dériveur, pour les sorties planche à voile (même si on aurait préféré en faire plus) ou tout simplement pour ces nombreuses soirées organisées chez toi. Merci aussi à François Le Gnikiv, pour son tempérament zen quoiqu'il arrive ; c'est plutôt relaxant, même si cela provoque parfois chez lui quelques ronflements. Je remercie également les chefs du groupe Patrick Martin et Eric Constant. Patrick, pour avoir été un chef de groupe extrêmement cool et arrangeant, et Eric pour son côté calme et souriant, ainsi que pour la qualité de ses explications. Je suis aussi très reconnaissant envers lui pour avoir financé mon contrat de thèse durant trois mois supplémentaires. Merci aussi à Ghita pour m'avoir dépanné dans de nombreuses situations en me prêtant du matériel. Dans un autre registre, merci aux ex-membres SXPI pour leur côté convivial ainsi que pour leur blagues (parfois un peu lourdes) autour d'un café. Merci aussi à Jean-Christophe pour ses conseils, et pour les différentes discussions que nous avons pu avoir. Enfin, merci à Bernard Pons, Henri Bachau, Hervé Jouin et bien d'autres encore !

Je me dois aussi de remercier tous ceux qui ont contribué à ces travaux de thèse, d'une manière ou d'une autre. Merci à toute l'équipe laser pour avoir fait tourner Aurore avec performance durant ma thèse. Merci à Capucine et Frédéric pour la mise en route chaque matin du laser Aurore. Merci aussi à Stephan pour ses compétences en laser. Un grand merci à Domi, pour sa réactivité et sa compétence en cas de soucis sur la chaîne Aurore. Merci aussi à lui pour sa présence au labo durant les weekends et ponts du mois de Mai, c'est encourageant de voir que l'on n'est pas le seul à travailler les jours fériés lorsqu'il fait grand soleil dehors. Merci également à Rodrigue pour son aide précieuse concernant la création des plans du VMI. Merci à lui pour la patience incroyable qu'il a eu lorsqu'on lui demandait sans cesse d'apporter des modifications aux dessins. Merci à Anatoly pour sa conception de programmes élaborés en Labview. On peut juste regretter que la notice d'utilisation ne soit pas fournie avec. Merci à Nikita, avec qui je n'ai pas eu le temps de travailler beaucoup, mais qui s'est toujours rendu serviable quand il le fallait. Enfin, merci à Laurent et Alain pour la conception de pièces mécaniques de qualité, et ceci dans des délais défiant toute concurrence ! Merci à Didier, Loïc et Elodie pour avoir assuré le service informatique durant ma thèse. Merci à Elodie pour ne jamais m'avoir envoyé balader lorsque que je lui demandais de l'aide. Enfin, merci au secrétariat pour son efficacité générale. Merci à Sophie pour la gestion des comptes et des commandes. Merci à Fabienne, Céline et Emmanuelle pour s'être occupées des différentes commandes, factures et remboursements. Mention particulière à Emmanuelle pour sa façon de stresser lors des audits du labo.

Je souhaiterais aussi remercier les personnes extérieures au laboratoire avec qui j'ai eu l'occasion de travailler. Un très grand merci à David Steader qui est venu plus d'une fois me donner un coup de main sur la manip du VUV-femto. Merci à toi d'avoir persisté à venir malgré une expérience qui nous a posé bien des soucis. Merci pour ton aide précieuse en salle de manip ainsi que pour ton efficacité. Merci aussi pour ton côté calme et posé. Merci à Nicolas Thiré, rencontré au début durant mon stage de M2 au LCAR, et avec qui j'ai eu le plaisir de renouer contact par la suite dans le travail de thèse. Merci pour ton côté cool et marrant. Merci aussi à Raluca Cireasa qui m'a apporté de précieux conseils en début de thèse lors de la conception du VMI. Merci à elle pour son aide et pour son côté rigoureux qui inspire confiance.

Enfin, merci à toutes les personnes qui m'ont soutenu durant ma thèse. Merci à Seb, Camil, Candice, Jin-Yun, Fred, Steph et JB avec qui j'ai pu continuer à exercer de l'escalade durant ces dernières années, activité essentielle à ma santé morale, et donc à la réalisation de cette thèse. Merci à mes parents ainsi qu'à mes sœurs pour leur soutien jusqu'au bout. Merci à mon Oncle JM pour avoir fait le déplacement pour assister à ma soutenance le jour J. Merci à tous !

Résumé

Cette thèse fait l'étude expérimentale de dynamiques de relaxations ultrarapides au sein d'atomes et de molécules (Ar, NO₂, C₂H₂). Les méthodes expérimentales qui sont utilisées sont basées sur l'interaction d'un rayonnement laser avec le système atomique ou moléculaire étudié et font intervenir le processus de génération d'harmoniques d'ordres élevés, ainsi que la spectrométrie d'imagerie de vecteur vitesse. Au cours de cette thèse, deux approches expérimentales de type pompe-sonde ont été mises en œuvre. Une première approche exploite la sensibilité du processus de génération d'harmoniques à la structure électronique du milieu pour la sonder. Cette méthode a été utilisée sur la molécule de dioxyde d'azote pour observer sa relaxation électronique à travers l'intersection conique des états X²A₁-A²B₂ suite à une excitation autour de 400 nm. Une seconde approche utilise le rayonnement harmonique comme source de photons dans le domaine de l'extrême ultraviolet (EUV) pour exciter ou sonder les espèces d'intérêt. Cette approche a été couplée avec l'utilisation d'un spectromètre d'imagerie de vecteur vitesse (VMIS), qui a été développé durant la thèse. Des expériences menées sur un système modèle comme l'argon ont permis de valider le dispositif expérimental, qui a ensuite été mis en application pour étudier la photodissociation de la molécule d'acétylène, après excitation autour de 9,3 eV du complexe de Rydberg 3*d* – 4*s*. Les deux méthodes mises en œuvre permettent toutes-deux de réaliser des études dynamiques résolues en temps à l'échelle femtoseconde.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1 La génération d’harmoniques d’ordres élevés	
Utilisation en spectroscopie atomique et moléculaire	5
1.1 Introduction	5
1.1.1 Description du phénomène de génération d’harmoniques d’ordres élevés	5
1.1.2 Les différents régimes d’ionisation	7
1.2 Modélisation du processus de génération	10
1.2.1 Modèle semi-classique en trois étapes	10
1.2.2 Modélisation quantique de Lewenstein	16
1.3 Réponse macroscopique du milieu	19
1.3.1 Conditions d’accord de phase	20
1.3.2 Influence de la dispersion du milieu	22
1.3.3 Absorption du milieu	25
1.4 Spectroscopie par génération d’harmoniques d’ordres élevés	27
1.4.1 Spectroscopie de type “ENLOS”	27
1.4.2 Spectroscopie EUV femtoseconde	29
1.5 Dispositif expérimental	31
1.5.1 La source laser femtoseconde	32
1.5.2 Génération du rayonnement harmonique	33
1.5.3 Caractérisation du spectre et sélection spectrale	35
1.5.4 Focalisation du rayonnement	39
1.5.5 Spectromètre de détection d’ions et d’électrons	41
1.6 Optimisation du flux harmonique	41
1.6.1 Résultats concernant l’optimisation du flux harmonique	41
1.6.2 Mesure du nombre de photons harmoniques	43
1.6.3 Estimation du nombre d’événements pompe-sonde	45

2	Photo-excitation à 400 nm de la molécule de dioxyde d’azote, sondée par génération d’harmoniques d’ordres élevés	47
2.1	Introduction	47
2.1.1	Motivations	47
2.1.2	Éléments théoriques nécessaires à la compréhension des dynamiques recherchées	49
2.2	Modélisation	50
2.2.1	Description du modèle des trajectoires à sauts de surface	50
2.2.2	Résultats des simulations	51
2.3	Étude expérimentale	55
2.3.1	Principe de la méthode expérimentale	55
2.3.2	Dispositif expérimental	58
2.3.3	Résultats expérimentaux	63
2.4	Comparaison avec la théorie et interprétation des résultats	69
2.4.1	Comparaison avec la théorie	69
2.4.2	Calcul du champ harmonique émis	69
2.4.3	Interprétation des résultats	71
2.5	Conclusion	74
3	Développement d’un spectromètre d’imagerie des vecteurs vitesses	79
3.1	Introduction	79
3.2	Principe de fonctionnement	80
3.2.1	Description de l’appareil	80
3.2.2	Cinématique des espèces au sein du VMIS	81
3.2.3	Projection de la sphère de Newton et inversion d’Abel	87
3.3	Cas spécifique du VMIS	88
3.3.1	Problème de l’étendue de la zone d’interaction	88
3.3.2	Fonctionnement de la lentille électrostatique	89
3.4	Optimisation de la géométrie du spectromètre	93
3.4.1	Situation du problème	93
3.4.2	Longueur du temps de vol	94
3.4.3	Optimisation de la qualité de focalisation de la lentille électrostatique	97
3.4.4	Bilan concernant l’optimisation de la géométrie du spectromètre	110
3.4.5	Conception du spectromètre	111

4 Tests et caractérisation du spectromètre VMI	115
4.1 Tests de la détection en ions par photoionisation infrarouge	115
4.1.1 Calibration de la lentille électrostatique	116
4.1.2 Test de la détection en masse	120
4.2 Photoionisation EUV de l'argon	124
4.2.1 Dispositif expérimental	124
4.2.2 Détection des ions	125
4.2.3 Détection des photoélectrons	126
4.2.4 Utilisation du monochromateur	135
4.3 Expériences ATI à 400 nm dans l'argon	136
4.3.1 Expériences à une impulsion	137
4.3.2 Dynamiques à deux impulsions à 400 nm	143
4.4 Conclusion	145
5 Spectroscopie EUV sondée à l'échelle femtoseconde par imagerie de vecteur vitesse	147
5.1 Mesure de la durée de vie d'un état de Rydberg dans l'Argon	148
5.1.1 Intérêt de l'étude	148
5.1.2 Dispositif expérimental	148
5.1.3 Résultats expérimentaux	150
5.1.4 Interprétation des résultats	154
5.1.5 Conclusion	158
5.2 Photodissociation de la molécule d'acétylène autour de 9.3 eV	159
5.2.1 Introduction	159
5.2.2 Notions de base concernant la spectroscopie de la molécule	159
5.2.3 Situation du problème	161
5.2.4 Principe et but expérimentaux	163
5.2.5 Étude expérimentale	164
5.2.6 Conclusion	176
Conclusion et perspectives	179
Annexe A : Transformée inverse d'Abel et algorithme de Hankel	185
Annexe B : Superposition spatiale des foyers lasers pompe et sonde par technique d'imagerie VMI	189
Bibliographie	189

INTRODUCTION

Cette thèse s'inscrit dans un programme de recherche visant à étudier de manière expérimentale des dynamiques de relaxation ultra rapide au sein des atomes et des molécules. Les travaux expérimentaux qui ont été réalisés durant cette thèse et qui sont présentés dans ce manuscrit ont été effectués au laboratoire CELIA au sein du groupe *Harmoniques et applications*, sous la direction d'Éric Mével, et co-encadrés par Baptiste Fabre, Valérie Blanchet et Yann Mairesse. Les méthodes expérimentales utilisées sont basées sur l'interaction entre un rayonnement laser et le système atomique ou moléculaire étudié et font intervenir le processus de génération d'harmoniques d'ordres élevés, ainsi que la spectrométrie *d'imagerie de vecteur vitesse*.

Depuis l'invention du laser, il y a maintenant une cinquantaine d'années, l'étude de l'interaction rayonnement-matière a connu un essor considérable, notamment en raison des avancées scientifiques et technologiques des sources lasers. Alliant fortes intensités lumineuses et haute cohérence spatiale et temporelle, les lasers constituent un instrument idéal pour des études de spectroscopie en physique atomique et moléculaire. Au cours des années 70, le développement de sources lasers impulsionnelles de haute puissance a permis d'atteindre des éclaircissements supérieurs à 10^{13} W/cm². Aussi, l'interaction d'un rayonnement laser à de tels éclaircissements avec des gaz atomiques a révélé de nouveaux phénomènes, comme *l'ionisation au dessus du seuil* (ATI) [Agostini 79] ou *la génération d'harmoniques d'ordres élevés* [McPherson 87, Ferray 88]. Ces deux types de phénomènes surviennent dès lors que le champ laser est suffisamment intense pour pouvoir ioniser un grand nombre d'atomes du gaz étudié. Dans le premier cas (ATI), l'observation d'électrons éjectés avec des énergies supérieures à celle d'un photon exciteur montre la possibilité qu'a un atome d'absorber un nombre de photons supérieur au nombre minimal de photons permettant l'ionisation. D'un autre côté, la recombinaison sur son ion parent d'un électron éjecté et accéléré par le champ laser entraîne l'émission d'un photon dont l'énergie dépend du potentiel d'ionisation de l'espèce considérée ainsi que de l'énergie cinétique accumulée par l'électron lors de sa propagation dans le champ laser. Dans le cas macroscopique d'un gaz atomique, le phénomène mène à la production d'un rayonnement sous forme d'harmoniques impaires de la fréquence fondamentale du laser (phénomène de génération d'harmoniques d'ordres élevés). En raison des ordres élevés des harmoniques constituant le rayonnement, le spectre de ce dernier s'étend dans le domaine EUV sur une gamme de plusieurs dizaines d'électronvolts, voire quelques centaines d'électronvolts. Dans

le domaine temporel, le rayonnement se présente sous la forme d'un train d'impulsions attosecondes dont l'enveloppe du train est inférieure à la durée de l'impulsion génératrice. De plus, le rayonnement est cohérent [Salières 99], faiblement divergent [Balcou 97] et synchronisé avec le faisceau générateur. Ces différentes propriétés ont rapidement suscité de l'intérêt pour utiliser ce rayonnement en tant que source cohérente de photons EUV. Un autre intérêt majeur de la génération d'harmoniques d'ordres élevés pour la spectroscopie atomique et moléculaire se situe dans le fait que le processus est sensible à la structure électronique du milieu de génération. L'observation du rayonnement et l'analyse de ses caractéristiques (amplitude, phase, polarisation, direction d'émission) permet donc d'obtenir des informations structurelles sur le milieu de génération. C'est ainsi qu'en 2004, Itatani *et al* parviennent à reconstruire par tomographie l'orbitale de valence de la molécule de N_2 , grâce à l'observation du spectre harmonique généré dans ce même gaz, après alignement des molécules [Itatani 04].

Indépendamment du phénomène de génération d'harmoniques, l'avènement des lasers impulsionsnels a également permis l'étude de processus dynamiques au sein des atomes et des molécules, par l'intermédiaire d'expériences pompe-sonde. Dans ce type d'expériences, une première impulsion laser interagit avec la molécule et initie une dynamique. Une seconde impulsion, retardée par rapport à la première, sonde le système par une nouvelle interaction. Ce type de méthodes a montré de nombreux succès durant ces dernières années, d'autant plus que les progrès technologiques des sources laser ont permis d'atteindre des résolutions temporelles suffisantes pour sonder les mouvements des noyaux atomiques au sein du système moléculaire. C'est ainsi qu'émerge le concept de *femtochimie*, science basée sur l'étude résolue en temps des mouvements des noyaux dans une réaction chimique, et qui a valu à A. H. Zewail le prix Nobel de chimie en 1999.

Le sujet de cette thèse se situe à l'intersection des deux domaines que sont la spectroscopie harmonique et la femtochimie. En couplant les deux méthodes, le travail de cette thèse a pour but d'approfondir des études de dynamiques de relaxations électroniques au sein de petites molécules. Deux approches différentes ont été mises en œuvre durant cette thèse. Dans une première approche que nous avons nommée ENLOS (pour *Extreme Non-Linear Optical Spectroscopy*), la sensibilité du processus de génération d'harmoniques au milieu générateur est utilisée pour sonder ce milieu préalablement excité par une impulsion pompe. Dans une seconde approche, appelée *Spectroscopie EUV femtoseconde*, le rayonnement harmonique est utilisé en tant que source de photons EUV dans des expériences pompe-sonde mettant en jeu des réactions de photodissociation dans des molécules. Dans de telles expériences, une première impulsion pompe permet de préparer la molécule dans l'état désiré qui évolue, par exemple, vers une dissociation. Le rayonnement harmonique est alors utilisé comme impulsion sonde pour ioniser les fragments de réaction. L'observation en fonction du délai pompe-sonde des fragments de réaction ainsi que des électrons éjectés lors de l'ionisation permet alors de remonter aux voies réactionnelles de la dynamique initiée. A travers cette approche, les photons harmoniques mis en jeu sont suffisamment énergétiques pour atteindre les seuils d'ionisation par des transitions à un photon, sans nécessiter de fortes intensités d'éclairement laser, réduisant ainsi les complications liées à l'utilisation de champ laser intense, comme de l'effet Stark ou encore de la charge d'espace. Nous couplons cette approche avec l'utilisation d'un spectromètre de type « Velocity Map

Imaging » (*spectromètre imageur de vecteur vitesse*), permettant de détecter les fragments ioniques ainsi que les électrons, issus de l'interaction avec l'impulsion pompe. Ce type de spectromètre a été développé et utilisé durant mon travail de thèse et possède l'avantage de pouvoir déterminer les distributions énergétiques et angulaires des espèces collectées.

Le manuscrit de cette thèse est organisé en cinq chapitres. Le premier chapitre décrit de manière détaillée le mécanisme de génération d'harmoniques d'ordres élevés. Après une description générale du phénomène, nous présentons la modélisation du processus de génération par un atome unique, avec d'une part le modèle semi-classique en trois étapes [Corkum 93, Schafer 93], qui permet de rendre compte de manière relativement simple du mécanisme de génération, et d'autre part la modélisation quantique de Lewenstein [Lewenstein 94] qui, moyennant quelques approximations, donne une description plus exacte du phénomène. Ce dernier modèle permet notamment d'expliquer la sensibilité de la génération d'harmoniques à la structure électronique du milieu générateur. Nous présentons ensuite les effets collectifs (accord de phase, absorption et dispersion électronique) qui confèrent au rayonnement harmonique ses aspects macroscopiques. Enfin, dans une dernière partie du chapitre, nous détaillons les deux approches mentionnées précédemment, ainsi que le dispositif expérimental mis en place pour réaliser les différentes études.

Dans un second chapitre, nous utilisons l'approche ENLOS pour étudier la relaxation de la molécule de dioxyde d'azote (NO_2) à travers une intersection conique, suite à une excitation autour de 400 nm. Ces expériences viennent compléter une première étude, effectuée auparavant en collaboration avec le groupe de P. Corkum du *Steacie Institute of Molecular Science* à Ottawa [Wörner 11]. Dans cette expérience, la molécule de dioxyde d'azote est excitée depuis son état fondamental (symétrie C_{2v}) vers son premier état excité grâce à une impulsion pompe, centrée à 400 nm. La molécule relaxe alors par un mouvement vibrationnel (mouvement de pliage \widehat{ONO} et mouvement d'élongation N-O), ainsi que par un transfert récurrent de population entre l'état excité et l'état fondamental. Nous venons ensuite sonder le milieu en générant le rayonnement harmonique dans le milieu excité à l'aide d'une impulsion sonde à 800 nm. La détection du rayonnement harmonique produit en fonction du délai pompe-sonde révèle alors des oscillations au niveau de l'amplitude du rayonnement harmonique, qui sont en accord avec les résultats théoriques concernant les dynamiques de relaxation de la molécule. Afin de comprendre la sensibilité du processus de génération à ces dynamiques, nous nous appuyons sur des résultats de simulations semi-classiques à saut de surface, ainsi que sur un modèle d'émission harmonique que nous avons établi [Ruf 12b]. Nous parvenons ainsi à remonter aux causes des modulations observées sur le signal harmonique.

Le troisième chapitre décrit dans un premier temps le principe de fonctionnement du spectromètre *imageur de vecteur vitesse*, puis dans un second temps sa phase de développement. Cette dernière s'est appuyée sur des simulations électrostatiques effectuées à partir du logiciel SIMION. Nous avons ainsi cherché à optimiser la géométrie du spectromètre pour notre approche expérimentale de *spectroscopie EUV femtoseconde*. En particulier, beaucoup de soin a été porté à la géométrie de la lentille électrostatique du spectromètre, dans le but de réduire les aberrations auxquelles nous sommes plus sensibles avec l'utilisation du rayonnement harmonique.

Le spectromètre une fois construit est alors testé et caractérisé. Nous relatons ces différentes phases de tests dans un quatrième chapitre. Les premiers tests effectués sont réalisés à l'aide de simples expériences de photoionisation à 800 nm dans différents gaz afin d'étalonner le *temps de vol* du spectromètre et de déterminer le bon rapport de tensions à appliquer aux électrodes pour une focalisation optimale de la lentille électrostatique. Nous avons ensuite réalisé d'autres expériences de photoionisation, mais en utilisant cette fois-ci les photons produits par génération d'harmoniques. La détection des photoélectrons a permis de vérifier les performances en imagerie du spectromètre dans le cadre d'une utilisation couplée à la ligne harmonique. En particulier, nous avons utilisé l'argon comme système cible pour les différents tests. Enfin, nous nous sommes servis d'une ligne de lumière à 400 nm, mise en place pour les expériences envisagées par la suite, pour réaliser des expériences d'ionisation au-dessus du seuil (ATI) sur l'argon. L'étude des spectres de photoélectrons produits montre des sous-structures énergétiques, que nous avons attribuées à des *résonances de Freeman*. Nous nous sommes alors intéressés à l'évolution de ces sous-structures en fonction de l'énergie d'excitation, en contrôlant celle-ci grâce à l'ajout d'une deuxième impulsion, de même longueur d'onde, d'intensité moindre et contrôlée en retard par rapport à la première. Ce type d'études, mettant en jeu des phénomènes physiques déjà connus, nous a permis de réaliser un premier test d'expériences dynamiques avec le spectromètre VMI, et de valider son fonctionnement pour les expériences à venir.

Nous consacrons le dernier chapitre de cette thèse à la mise en application de l'approche de *spectroscopie EUV femtoseconde*. Nous avons étudié la fragmentation de la molécule d'acétylène (C_2H_2) suite à une excitation autour de 9,3 eV. Cette région du spectre d'absorption de la molécule présente de nombreux états liés, couplés à des états dissociatifs, dont le chemin le plus probable mène à l'apparition des fragments H et C_2H . De plus, les états énergétiques peuvent être atteints par une transition résonante à trois photons à 400 nm, ce qui facilite le processus d'excitation. Le but de l'expérience consiste alors à sonder la dissociation du système grâce à l'ionisation des fragments H et C_2H par le rayonnement harmonique. L'expérience a présenté de nombreuses difficultés de mise en œuvre et nous avons finalement modifié notre approche en venant exciter la molécule non plus avec une transition à trois photons à 400 nm mais avec l'harmonique 3 générée à 400 nm. Le système est ensuite sondé avec une seconde impulsion à 400 nm. Avec un tel schéma d'excitation, les spectres de photoélectrons émis présentent au moment du recouvrement temporel à la fois des pics de photoabsorption harmonique, mais aussi des pics satellites, résultant de l'absorption/(émission) à deux couleurs harmoniques-400 nm. Or l'évolution du signal de ces pics satellites en fonction du délai pompe-sonde ne présente pas l'aspect classique d'une intercorrélation, montrant par là l'excitation de niveaux énergétiques possédant une certaine durée de vie. Grâce à une analyse de ces transitoires d'excitation, nous parvenons ainsi à remonter à la durée de vie des états excités mis en jeu.

CHAPITRE 1

LA GÉNÉRATION D'HARMONIQUES D'ORDRES ÉLEVÉS UTILISATION EN SPECTROSCOPIE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE

1.1 Introduction

1.1.1 Description du phénomène de génération d'harmoniques d'ordres élevés

La génération d'harmoniques d'ordres élevés en milieu gazeux est un phénomène hautement non-linéaire qui apparaît lorsque que l'on soumet un gaz atomique ou moléculaire à un champ laser dont l'éclairement est de l'ordre de 10^{14} W/cm². L'interaction produit alors un rayonnement constitué de fréquences harmoniques impaires de la fréquence fondamentale du laser. Ce phénomène, découvert pour la première fois en 1976 par Reintjes *et al* [Reintjes 76] pour la cinquième harmonique d'impulsions à 266 nm, a été observé une dizaine d'années plus tard pour des harmoniques d'ordres plus élevés [McPherson 87] (observation jusqu'à l'ordre 17), [Ferry 88] (ordres supérieurs à 29). En raison des ordres harmoniques élevés, le spectre du rayonnement émis s'étend, en fonction de l'ordre harmonique maximal, de l'ultraviolet du vide (~ 10 eV) à la limite des rayons X (plusieurs centaines d'eV). Avec l'apparition de sources laser intenses et de durée d'impulsion ultra-courte dans le domaine du proche-infrarouge, la limite du keV a même été dépassée [Seres 05, Popmintchev 12]. Très rapidement, cette physique a suscité beaucoup d'intérêt, et de nombreuses études ont permis d'en dégager ses caractéristiques fondamentales [L'Huillier 93, Lewenstein 94, Antoine 96]. Ainsi, il a été montré que le rayonnement était cohérent [Salières 95, Lewenstein 95, Salières 99], faiblement divergent, synchronisé avec le faisceau générateur et de même direction de propagation que ce dernier [Balcou 97].

La figure 1.1 illustre l'allure caractéristique d'un spectre harmonique. Ce spectre est composé de trois parties, présentant chacune une évolution différente en fonction de l'ordre harmonique. La première partie du spectre correspond à un régime perturbatif et s'accompagne d'une décroissance rapide du signal pour les premières harmoniques. Dans une seconde région, appelée *plateau*, l'efficacité de génération reste constante pour plusieurs

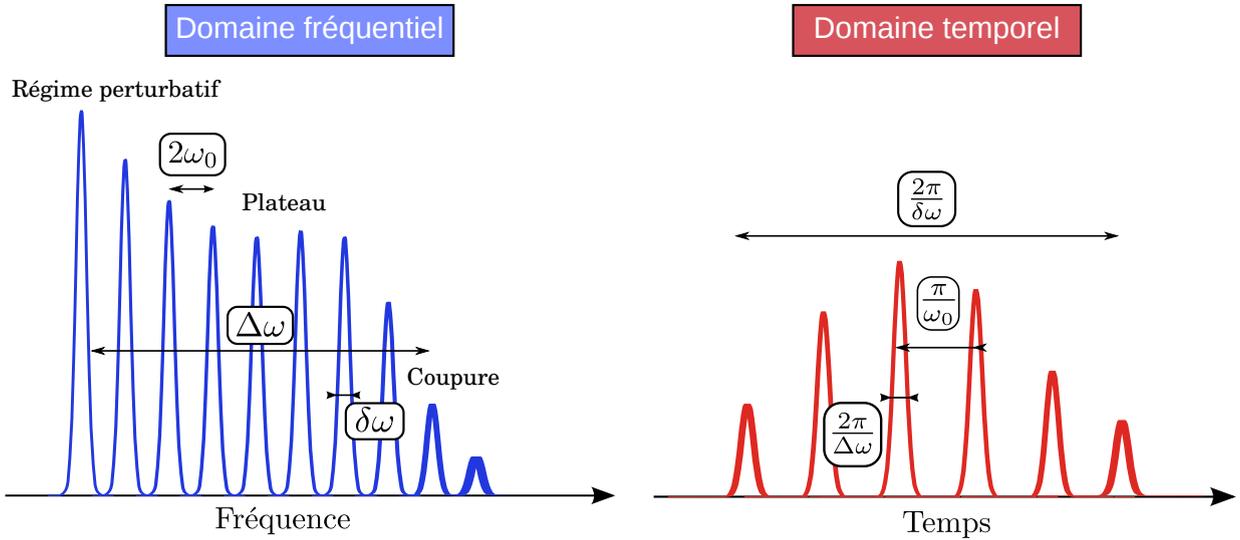


FIGURE 1.1 – Allure caractéristique d'un spectre harmonique, ainsi que sa transposition dans le domaine temporel, dans le cas d'une phase spectrale linéaire. (Figure adaptée du manuscrit de thèse de J. Higuët.)

ordres harmoniques. Enfin, le signal harmonique finit par chuter de manière assez abrupte, définissant ainsi une coupure. Si l'on s'intéresse maintenant au domaine temporel, le rayonnement est émis sous la forme d'un train d'impulsions (cf figure 1.1). Les deux domaines temps/fréquence étant reliés par transformée de Fourier, la durée des impulsions sera d'autant plus courte que le spectre est large, pourvu que la phase spectrale soit linéaire (impulsions limitées par transformée de Fourier). Des mesures, par des méthodes de caractérisation de phase spectrale dans le domaine XUV, ont montré que la durée d'une impulsion correspondant à une harmonique était inférieure à la moitié de celle de l'impulsion génératrice ([Mairesse 05]). En considérant le cas particulier d'impulsions limitées par transformée de Fourier ainsi que les étendues spectrales couramment rencontrées en génération d'harmoniques d'ordres élevés, la durée des impulsions du train harmonique atteint des valeurs sub-femtosecondes. L'idée de travailler avec des impulsions aussi courtes pour étudier des phénomènes ultra-rapides, jusque là inaccessibles, a motivé la communauté scientifique et de nombreuses études ont été menées pour réduire la désynchronisation entre les différentes harmoniques (facteur limitant au niveau de la durée d'impulsion ; [Antoine 96, Mairesse 03], et isoler une seule impulsion du train harmonique [Hentschel 01, Kienberger 04, Chang 04, Sola 06, Sansone 06, Goulielmakis 08]).

Nous venons de voir que la génération d'harmoniques d'ordres élevés était un processus résultant de l'interaction entre un champ laser intense et un milieu gazeux. Cette interaction va induire une ionisation du milieu, par effet tunnel, première étape du processus de génération. Cependant, ce type d'ionisation dépend des valeurs d'éclairement laser et une modification de cet éclairement aura tendance à induire une transition vers un autre régime d'ionisation. Avant de rentrer en détail dans le mécanisme de génération, nous faisons une description préliminaire des différents régimes d'ionisation, afin de replacer le contexte physique de génération par rapport aux processus d'interaction.

1.1.2 Les différents régimes d'ionisation

L'ionisation d'un atome par un champ laser est un processus dont le mécanisme dépend de l'intensité du champ. On distingue trois régimes d'ionisation différents, en fonction de l'intensité laser et de la pulsation du champ : l'ionisation multiphotonique, l'ionisation tunnel, et l'ionisation par suppression de la barrière de potentiel. Afin de bien discerner ces différents mécanismes d'ionisation que l'on rencontrera dans la suite, nous en faisons ici une brève description. Pour cela, nous proposons de faire une modélisation simple du processus d'interaction en considérant le mouvement d'un seul électron (modèle de l'électron actif unique : seul l'électron le plus faiblement lié interagit de manière significative avec le champ laser). En l'absence d'excitation extérieure, l'électron est piégé dans le puits de potentiel créé par le cœur ionique (cf figure 1.3). Dans le système des unités atomiques, le potentiel coulombien s'écrit alors :

$$V_C(x) = -\frac{1}{|x|} \quad (1.1)$$

avec x la distance entre l'électron considéré et le noyau atomique. Nous appliquons maintenant au système atomique un champ laser $\mathbf{E}(t) = E(t) \mathbf{e}_x$, polarisé rectilignement selon x . Le potentiel d'interaction est alors modifié par le champ électrique du laser et s'écrit :

$$V(x, t) = -\frac{1}{|x|} + E(t)x = -\frac{1}{|x|} + E_0 \cos(\omega_0 t)x \quad (1.2)$$

La figure 1.2 illustre l'allure du potentiel en fonction du champ électrique. Nous allons considérer l'interaction entre ce champ électrique et le système atomique dans les trois régimes d'ionisation énoncés plus haut.

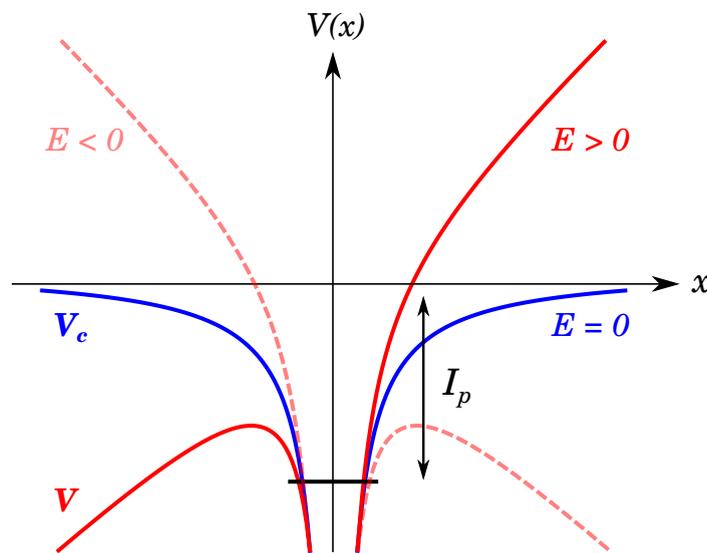


FIGURE 1.2 – Allure du potentiel d'interaction électron-ion, en fonction de la valeur du champ électrique. Bleu : sans champ électrique. Rouge : champ électrique de valeur positive. Pointillés rouges : champ électrique de valeur négative.

L'ionisation multiphotonique

Pour des éclairagements laser modérés (10^9 à 10^{13} W/cm²), l'ionisation multiphotonique est prépondérante (voir figure 1.3a). Ce type d'ionisation correspond à l'absorption par un atome (ou une molécule) d'un nombre de photons suffisant pour lui permettre d'acquiescer une énergie supérieure ou égale à son potentiel d'ionisation (autrement dit, l'énergie de liaison d'un électron de valence). L'excès d'énergie par rapport au potentiel d'ionisation est restitué à l'électron éjecté sous forme d'énergie cinétique. Pour des éclairagements laser suffisamment élevés (à partir de 10^{12} W/cm²), la probabilité d'absorber plusieurs photons au-dessus du seuil d'ionisation n'est pas négligeable. Dans le cas macroscopique d'un gaz monoatomique, le spectre de photoélectrons émis est alors composé de plusieurs pics, correspondant chacun à l'émission d'électrons, suite à l'absorption d'un certain nombre de photons au dessus du seuil d'ionisation [Agostini 79]. Ce phénomène, connu sous l'acronyme anglais de *ATI* (pour “*Above Threshold Ionization*”), sera discuté plus en détail dans la suite du manuscrit.

L'ionisation tunnel

Lorsque l'intensité laser atteint des valeurs proches de 10^{14} W/cm², le champ laser devient suffisamment important pour abaisser de manière locale le potentiel coulombien, créant ainsi une barrière de potentiel (cf figure 1.3b). Une fraction de la fonction d'onde électronique possède alors une probabilité non nulle de se libérer du potentiel d'attraction, en traversant la barrière de potentiel par effet tunnel. Ce mécanisme d'ionisation, appelé *ionisation tunnel*, est rencontré en génération d'harmoniques d'ordres élevés, et constitue dans ce cas là la première étape du processus.

L'ionisation par suppression de barrière

Nous abordons ici le dernier mécanisme d'ionisation, qui apparaît lorsque le champ électrique devient suffisamment important pour abaisser la barrière de potentiel en dessous du potentiel d'ionisation de l'atome. Dans un tel cas, l'électron se retrouve libéré du champ d'attraction, menant ainsi à l'ionisation (cf figure 1.3c). Les intensités laser caractéristiques de ce régime dépassent généralement les 10^{14} W/cm².

Transitions entre les régimes d'ionisation

Comme nous venons de le mentionner, les transitions d'un régime d'ionisation à un autre dépendent de l'éclairage laser, mais évidemment aussi du potentiel d'ionisation, propre à l'atome considéré. De plus, dans le cas de l'ionisation tunnel, la barrière de potentiel doit être abaissée suffisamment longtemps pour laisser le temps à l'électron de la traverser avant le changement de signe du champ électrique. Un paramètre, introduit par Keldysh en 1965 ([Keldysh 65]), permet de rendre compte dans cette vision semi-classique du régime d'ionisation dominant, en faisant intervenir le rapport entre le temps τ que mettrait un électron à traverser la barrière de potentiel et la durée T_0 de la période d'oscillation du champ électrique. Ce paramètre s'exprime comme :

$$\gamma = 4\pi \frac{\tau}{T_0} = \frac{\omega_0}{E} \sqrt{2I_p} = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (1.3)$$

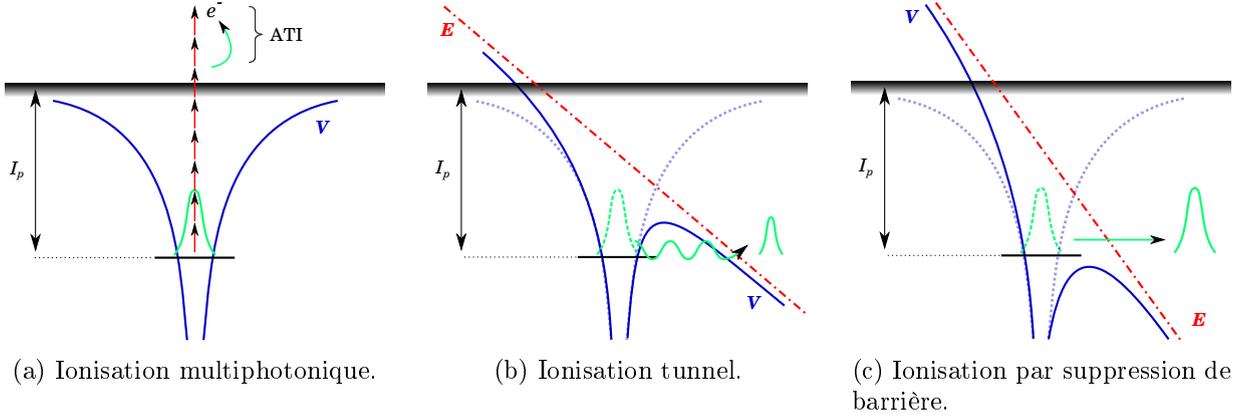


FIGURE 1.3 – Illustration des différents mécanismes d'ionisation en fonction de l'intensité du champ laser (situation où le champ électrique est négatif).

avec ω_0 la pulsation du champ laser E , I_p le potentiel d'ionisation et $U_p = \frac{E^2}{4\omega_0^2}$ l'énergie pondéromotrice exprimée en unités atomiques, et correspondant à l'énergie cinétique moyenne acquise par un électron initialement au repos et oscillant dans le champ électromagnétique. On voit que l'expression de γ fait intervenir le rapport de la pulsation laser sur le champ électrique. Ainsi, le cas $\gamma < 1$ correspond à un régime de champ fort et de basse fréquence d'oscillation du champ électrique et l'ionisation tunnel est très probable (le cas $\gamma \ll 1$ s'appliquant au régime d'ionisation par suppression de barrière). Inversement, pour des valeurs élevées de γ , on se retrouve dans un régime de champ modéré et de haute fréquence d'oscillation. L'ionisation multiphotonique devient alors une description plus adaptée. Dans la pratique, mis à part les cas extrêmes de $\gamma \ll 1$ et $\gamma \gg 1$, où l'ionisation se situe respectivement dans les régimes de suppression de barrière et le multiphotonique, les transitions d'un régime à l'autre ne sont pas aussi franches. On retrouvera donc aussi bien de l'ionisation tunnel que de l'ionisation multiphotonique dans le cas intermédiaire $\gamma \approx 1$ ([Mével 93]). On remarque également à travers ce paramètre l'intervention du potentiel d'ionisation, qui aura tendance, dans les cas intermédiaires, à favoriser un régime par rapport à un autre en fonction de la nature du gaz atomique.

On peut également s'intéresser à la transition entre les régimes d'ionisation tunnel et de suppression de barrière de potentiel en calculant l'éclairement laser nécessaire pour abaisser la barrière de potentiel au niveau de l'état fondamental [Augst 89]. Pour cela, on calcule la valeur du champ électrique pour laquelle le potentiel d'interaction est égal à l'opposé du potentiel d'ionisation de l'atome considéré :

$$V(x_0, t_0) = V_{SB} = -I_p \quad (1.4)$$

avec x_0 déterminé en résolvant $\frac{\partial V(x,t)}{\partial x} = 0$ et t_0 un temps où le champ électrique est maximal en amplitude¹. La résolution de l'équation (1.4) amène à l'expression du champ électrique nécessaire à la suppression de barrière :

$$E_{0_{SB}} = \frac{I_p^2}{4} \quad (1.5)$$

1. On fait remarquer que cette équation n'a de solutions réelles seulement lorsque le produit $E(t) \times x$ est négatif, ce qui correspond bien à une situation physique où la barrière de potentiel est abaissée.

ce qui donne une expression finale pour l'éclairement de suppression de barrière :

$$I_{SB} = \frac{c}{8\pi} E_{0_{SB}}^2 \quad (1.6)$$

On remarque que le champ électrique nécessaire pour abaisser de manière totale la barrière de potentiel, possède une dépendance quadratique avec le potentiel d'ionisation. Pour une même intensité laser, le régime d'ionisation pourra donc être totalement différent en fonction du gaz considéré. Le tableau 1.1 donne l'éclairement de suppression de barrière pour les gaz rares, calculé à partir de l'équation (1.6).

Nous venons de montrer l'importance de l'éclairement laser au niveau du type de régime d'ionisation ainsi que l'influence du potentiel d'ionisation. Nous allons maintenant pouvoir établir, dans la partie qui suit, les différentes étapes du mécanisme de génération d'harmoniques.

gaz	He	Ne	Ar	Kr	Xe
I_p (eV)	24.59	21.56	15.76	14.00	12.13
I_{SB} ($\times 10^{14}$ W/cm ²)	14.62	8.65	2.47	1.54	0.87

TABLE 1.1 – Calcul selon l'équation (1.6) de l'éclairement de suppression de barrière pour différents atomes de gaz rare.

1.2 Modélisation du processus de génération

1.2.1 Modèle semi-classique en trois étapes

Cinq ans après la co-découverte du phénomène de génération d'harmoniques d'ordres élevés par McPherson *et al* ainsi que Ferray *et al*, un modèle semi-classique permettant d'expliquer le phénomène observé est proposé ([Corkum 93, Schafer 93]). Ce modèle décompose le processus de génération en trois étapes :

- éjection d'un électron par ionisation tunnel
- accélération de l'électron dans le continuum par le champ laser
- recombinaison de l'électron avec l'ion parent et émission d'un photon

Bien que les première et dernière étapes du modèle soient des phénomènes purement quantiques, le modèle décrit de manière classique le mouvement de l'électron. Cette description semi-classique permet d'expliquer de façon relativement simple le phénomène de génération de donner des résultats en bon accord avec les observations expérimentales.

Ionisation tunnel

L'ionisation tunnel a déjà été décrite dans la section précédente. Le taux d'ionisation tunnel variant exponentiellement avec le champ laser, l'ionisation se produit essentiellement aux voisinages des extrema du champ, soit, tous les $T_0/2$ (T_0 représentant la période laser).

Accélération dans le champ laser

Une fois l'électron libéré du potentiel d'interaction, il est accéléré par le champ électrique laser. Le mouvement de l'électron est alors traité de manière classique, en négligeant l'attraction coulombienne de l'ion face à la force pondéromotrice du laser (approximation du champ fort, aussi connu sous l'acronyme anglais SFA). En appliquant la seconde loi de Newton à l'électron de masse m , soumis au champ laser $\mathbf{E}(t) = E(t) \mathbf{e}_x$, l'équation du mouvement de l'électron s'écrit :

$$m\ddot{x} = -e E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (1.7)$$

avec e la charge élémentaire et ω_0 la pulsation du champ laser. En prenant comme conditions initiales une vitesse d'éjection nulle et en négligeant l'épaisseur de la barrière de potentiel, la résolution de cette équation amène aux expressions de la vitesse de l'électron et de sa position en fonction du temps :

$$v_x(t) = -\frac{eE_0}{m\omega_0} (\sin(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t_i)) \quad (1.8)$$

$$x(t) = -\frac{eE_0}{m\omega_0^2} [\cos(\omega_0 t_i) - \cos(\omega_0 t) + (\omega_0 t_i - \omega_0 t) \sin(\omega_0 t_i)] \quad (1.9)$$

avec t_i l'instant d'ionisation. La figure 1.5 représente plusieurs trajectoires électroniques pour différents instants d'ionisation. Les électrons éjectés sont dans un premier temps accélérés par le champ électrique, puis ralentis par celui-ci lorsque ce dernier change de signe, et enfin, accélérés de nouveau mais cette fois-ci en sens inverse, ramenant ainsi l'électron vers le cœur ionique. On observe qu'en fonction de l'instant d'ionisation, les excursions électroniques diffèrent. Les électrons émis avec un terme de phase $\omega_0 t_i$ compris entre 0 et $\pi/2$ repassent systématiquement au moins une fois par la position de son ion parent (pour $x = 0$). Les trajectoires de ces électrons ont été représentées en couleur sur la figure 1.5. Pour une raison de clarté, seules les phases d'émission comprises entre 0 et $\pi/4$ ont été tracées. En revanche, les électrons émis pour des phases comprises entre $\pi/2$ et π , où la

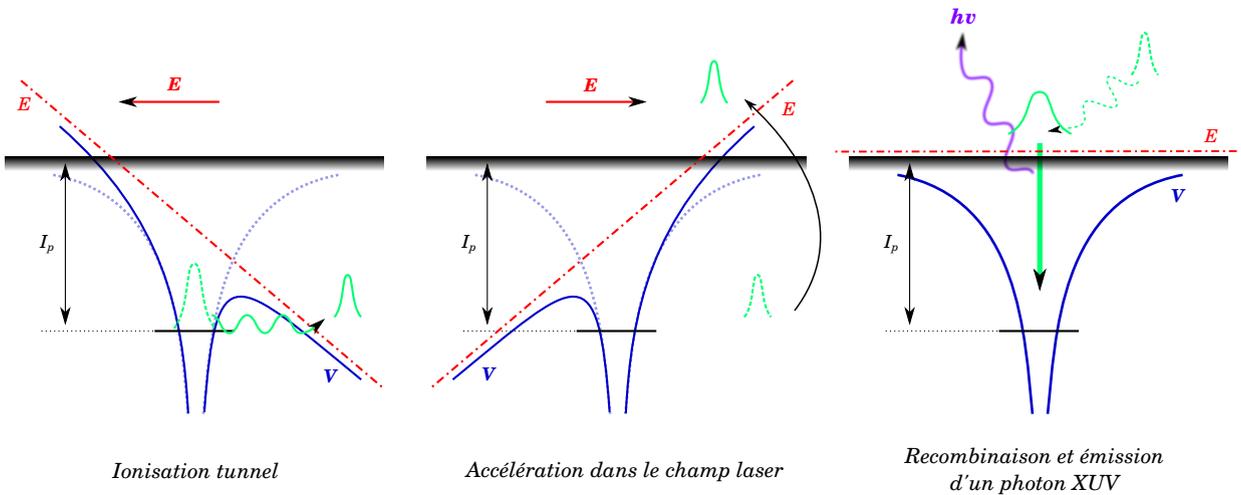


FIGURE 1.4 – Schématisation du modèle en trois étapes.

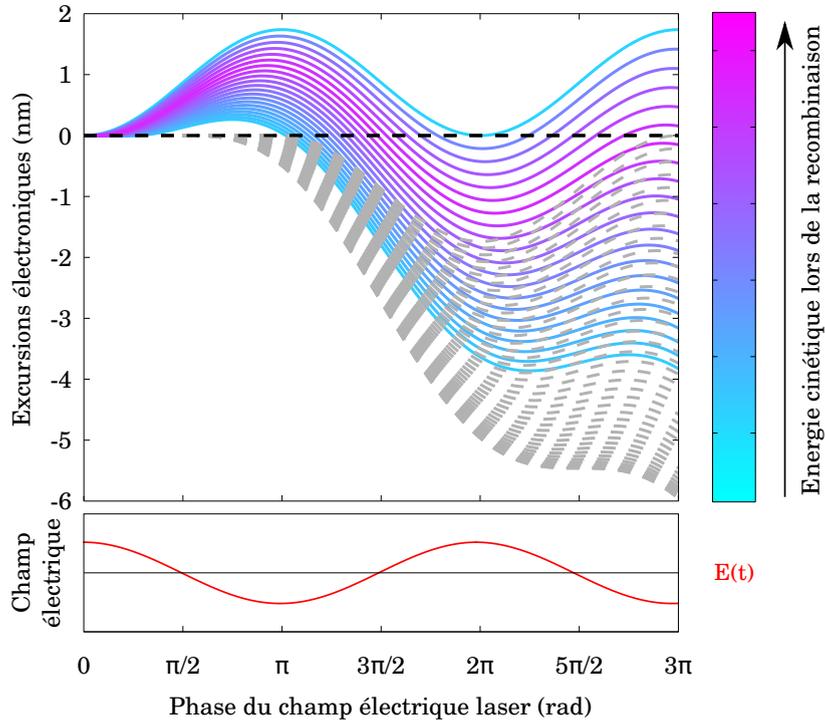


FIGURE 1.5 – Trajectoires électroniques après ionisation tunnel dans une situation correspondant à un éclairement de 10^{14} W/cm² à 800 nm. Les électrons se propagent dans le continuum de l’ion et sont ramenés vers l’ion lorsque le champ électrique change de signe. L’énergie cinétique des électrons au moment de la recombinaison est représentée en échelle de couleurs (cyan : basses énergies ; magenta : hautes énergies). Les trajectoires grises correspondent aux électrons ne repassant pas par leur position d’émission.

norme du champ électrique augmente au lieu de décroître, ne reviennent jamais sur l’ion parent et continuent d’osciller durant quelques femtosecondes dans le champ laser. Ce type de trajectoires a été tracé en gris sur la figure 1.5.

Pour des instants d’ionisation impliquant des termes de phase $\omega_0 t_i$ compris entre π et 2π , le processus régissant les trajectoires électroniques est similaire au précédent décrit sur la première demi-période optique d’émission, mais à la différence près que les excursions électroniques ont lieu dans l’espace opposé (trajectoires symétriques par rapport à $x = 0$). Ce type de mouvement est alors répété à chaque période optique du champ électrique.

Recombinaison radiative

Nous venons de voir que certaines trajectoires électroniques repassaient par la position de l’ion parent. Dans ces cas là, l’électron possède une certaine probabilité de se recombiner avec ce dernier, émettant par la même occasion un photon dont l’énergie $h\nu$ vaut :

$$h\nu = I_p + E_k \quad (1.10)$$

avec E_k , l’énergie cinétique que l’électron a accumulée durant la propagation dans le champ laser. Nous voyons par cette expression que plus l’énergie cinétique accumulée par l’électron est importante, et plus l’énergie du photon émis sera élevée. On peut montrer, en résolvant l’équation $x(t) = 0$, et en réinjectant le temps de recombinaison trouvé dans l’expression

(1.8) de la vitesse, que l'énergie cinétique maximale est égale à $3,17 U_p$. La position de la coupure, correspondant à l'énergie de l'harmonique la plus élevée, est alors donnée par :

$$h\nu_{max} = E_{cutoff} = I_p + 3,17 U_p \quad (1.11)$$

Nous remarquons que la position de la coupure du spectre harmonique dépend non seulement du potentiel d'ionisation mais aussi de l'énergie pondéromotrice. Ainsi, il sera possible de repousser la position de la coupure, afin d'avoir un spectre plus étendu, en générant dans des gaz à forts potentiels d'ionisation, comme par exemple l'hélium ($I_p = 24,59$ eV), ou en augmentant l'énergie pondéromotrice, elle-même proportionnelle au produit de l'intensité laser par le carré de la longueur d'onde ($U_p \propto I \times \lambda^2$). Cette loi de coupure est très bien vérifiée par l'expérience, et il est ainsi possible de donner une estimation de l'éclairement de génération, à partir de l'énergie de la coupure.

Finalement, le processus de génération (en trois étapes) se répète tous les demi-cycles optiques, ce qui correspond dans le domaine fréquentiel à une émission contenant uniquement des harmoniques impaires de la fréquence fondamentale (périodicité fréquentielle de $2\omega_0$).

Discussion à propos de l'extension de la coupure du spectre harmonique

Il est parfois intéressant d'étendre la coupure harmonique, afin d'atteindre des énergies de photons relativement élevées (plusieurs centaines d'électronvolts), nécessaires à certaines études scientifiques (études d'intérêt biologique dans la fenêtre de l'eau par exemple, ou encore de l'ionisation en couche interne). Pour cela, on peut jouer sur les paramètres influençant la position de la coupure du spectre, comme l'intensité laser, la longueur d'onde de génération ou encore le potentiel d'ionisation du milieu générateur. Cependant, quelle que soit la manière dont la coupure est augmentée, cela se répercute souvent sur l'efficacité de génération qui s'en retrouve diminuée.

En effet, avec l'utilisation de fortes intensités laser, l'ionisation devient prépondérante et crée des conditions macroscopiques défavorables à la génération d'harmoniques. De plus, au-delà d'une certaine intensité correspondant à l'éclairement de saturation, le milieu se retrouve entièrement ionisé, ce qui constitue une autre limitation à l'extension du plateau harmonique, étant donné que l'efficacité de génération des ions est beaucoup plus faible que celle des neutres. Utiliser des impulsions courtes de quelques cycles optiques permet de contourner le problème puisque le paquet d'ondes électronique peut être accéléré de manière considérable à travers un demi-cycle optique [Seres 05].

D'un autre côté, l'utilisation d'un gaz au potentiel d'ionisation élevé demande des intensités laser plus importantes pour pouvoir abaisser la barrière de potentiel de manière considérable (cf équation (1.6)), ce qui peut constituer un facteur limitant lorsque l'on ne dispose pas de sources laser suffisamment intenses. Toutefois, si le système laser ne se révèle pas être une limite en soi, on peut combiner les deux effets (fortes intensités et potentiels d'ionisation élevés) pour augmenter la coupure tout en limitant l'ionisation.

Finalement, le paramètre permettant d'augmenter la coupure harmonique de manière significative reste la longueur d'onde de génération, en raison de la dépendance quadratique au niveau de l'énergie pondératrice. Mais encore une fois, l'efficacité harmonique s'en retrouve diminuée, en raison de l'élargissement transverse du paquet d'ondes électronique oscillant dans le champ laser. Cette dispersion spatiale réduit par la suite la probabilité de recombinaison, ce qui se répercute sur l'efficacité de génération. Malgré ces divers inconvénients, certaines équipes sont parvenues à étendre la coupure harmonique au-delà du keV, notamment en combinant l'utilisation de sources laser délivrant des impulsions de longueur d'onde allant jusqu'à 2 à 4 μm et en générant dans des gaz au potentiel d'ionisation élevé (He, Ne) [Popmintchev 12].

Trajectoires électroniques

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les trajectoires électroniques diffèrent en fonction de l'instant d'ionisation. Sur la figure 1.6, nous avons représenté un agrandissement de la figure 1.5 autour des trajectoires correspondant à des instants d'ionisation tels que la phase $\omega_0 t_i$ soit comprise entre 0 et $\pi/4$. Les électrons décrivant ces trajectoires sont donc susceptibles de se recombiner et d'émettre un rayonnement harmonique. La couleur des trajectoires a été choisie en fonction de l'énergie cinétique de l'électron lors de la recombinaison (en cyan, les électrons de basses énergies et en magenta, ceux de plus haute énergie). On observe que pour une même énergie de recombinaison, deux types de trajectoires coexistent : une trajectoire de faible excursion, correspondant à des temps courts de propagation (appelée *trajectoire courte*), et une de plus forte excursion, correspondant à des temps de propagation plus longs (appelée *trajectoire longue*). Ces deux types de trajectoires tendent à se rapprocher l'une de l'autre lorsque l'ordre harmonique augmente (énergies de recombinaison plus élevées) et finissent par se confondre au niveau de la coupure harmonique.

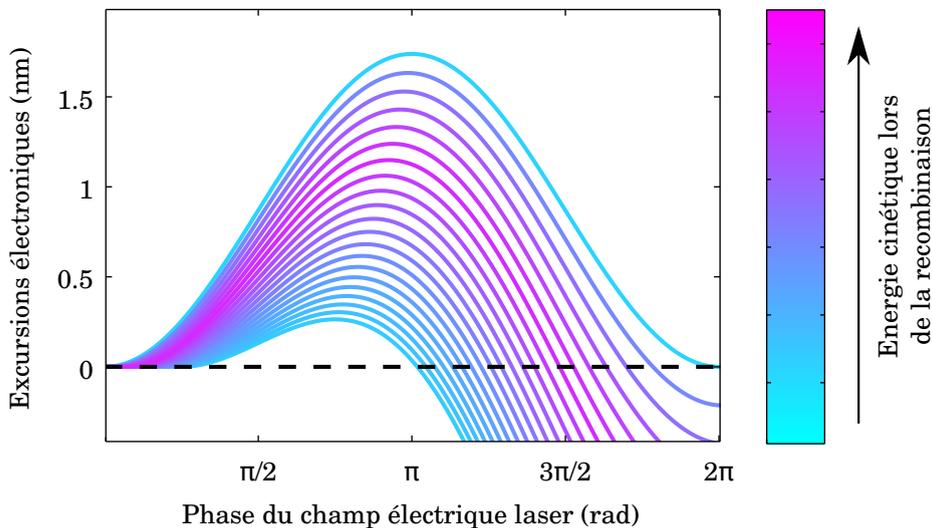


FIGURE 1.6 – Agrandissement de la figure 1.5 autour des trajectoires possédant une phase $\omega_0 t_i$ comprise entre 0 et $\pi/4$. À une même énergie de recombinaison correspond deux trajectoires : une de faible excursion et une autre de forte excursion.

Bilan concernant le modèle semi-classique

Nous venons de voir que le modèle en trois étapes permettait de bien rendre compte de plusieurs aspects du phénomène de génération d’harmoniques d’ordres élevés, comme la loi de coupure, le phénomène d’antipériodicité temporelle impliquant un peigne de fréquences impaires, ainsi que la mise en évidence de l’existence de deux familles de trajectoires électroniques menant à la production du rayonnement. Cependant, il reste certains aspects qui ne peuvent être traités de manière classique, notamment en raison de la nature purement quantique des phénomènes d’ionisation tunnel, de dispersion du paquet d’ondes électronique lors de sa propagation dans le champ laser, et de recombinaison radiative. Pour cette raison, les informations concernant la phase du champ harmonique sont incomplètes dans la description semi-classique du phénomène. Un modèle quantique, basé sur le rayonnement du dipôle oscillant, a été développé dans les années 90 par Lewenstein [Lewenstein 94], prenant en compte les effets quantiques, ainsi que la diffusion du paquet d’ondes électronique après ionisation. Avant d’aborder ce modèle, nous rappelons d’abord selon une description classique l’émission d’un dipôle oscillant.

Description selon la théorie de l’électrodynamique classique

Jusqu’à maintenant, nous avons considéré à travers le modèle semi-classique que le rayonnement harmonique produit provenait de la recombinaison radiative de l’électron avec son ion parent. Or, dans la théorie de l’électrodynamique classique, le rayonnement harmonique peut être aussi compris comme l’oscillation dans l’espace d’un dipôle ion-électron qui rayonne (cf figure 1.7). Dans ce cas, le champ électrique rayonné s’écrit :

$$E(t, R, \theta) = \frac{d_0 \omega^2}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\sin \theta}{R} e^{i\omega(t - \frac{R}{c})} \quad (1.12)$$

avec ϵ_0 la permittivité électrique du vide, R la distance depuis le dipôle (l’origine), θ l’angle entre l’axe du dipôle et l’axe selon R , ω la pulsation du rayonnement, et $d_0 = -e|\mathbf{r}|$ le moment dipolaire électrique. On remarque que l’amplitude du champ est proportionnelle au carré de la pulsation, ce qui signifie que la radiation est plus intense pour les hautes fréquences d’oscillation. Cette description est réutilisée dans la suite pour la modélisation quantique du phénomène. Le moment dipolaire électrique est alors calculé de manière totalement quantique, puis réinjecté dans l’équation (1.12) à la place de d_0 . Le modèle est détaillé dans la section suivante.

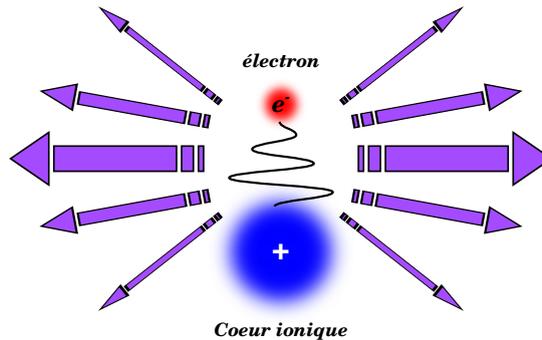


FIGURE 1.7 – Rayonnement d’un dipôle électrique, sous excitation extérieure. *Figure adaptée de [Chang 11].*

1.2.2 Modélisation quantique de Lewenstein

Il est possible de décrire de manière plus précise l'interaction entre le rayonnement laser fondamental et les atomes du milieu de génération en utilisant une modélisation quantique. Le traitement quantique du problème d'interaction peut se faire de manière numérique en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps². Cependant, le temps nécessaire au calcul du champ harmonique rayonné par un atome seul n'est pas négligeable. Le problème devient vraiment complexe lorsqu'il s'agit de prendre en compte plusieurs émetteurs (atomes), par exemple pour aller étudier les effets macroscopiques au niveau de la génération d'harmoniques.

Une solution analytique de l'équation de Schrödinger appliquée au contexte de la génération d'harmoniques et moyennant certaines approximations a été établie par Lewenstein en 1994 [Lewenstein 94]. Cette solution possède non seulement l'avantage d'être rapide à calculer mais permet aussi de fournir au mécanisme de génération des explications claires.

Description du modèle

Le modèle de Lewenstein se base sur le calcul quantique du moment dipolaire en résolvant l'équation de Schrödinger dépendant du temps en appliquant certaines approximations. La première d'entre elles concerne le nombre d'électrons actifs dans le phénomène. Dans cette approximation, un seul électron est considéré dans l'interaction du champ laser avec le système atomique ou moléculaire. Les autres sont gelés autour du noyau atomique et ne participent pas au processus. Ainsi, les effets multi-électroniques sont négligés. Cette approximation est connue sous le nom de *Électron Actif Unique* ou (*SAE* en anglais). L'interaction entre le champ laser et l'électron est alors traitée sous une deuxième approximation (*l'approximation dipolaire électrique*), où l'énergie potentielle de l'électron dans le champ laser s'écrit : $-e \mathbf{E}_0(t) \cdot \mathbf{r}$, ou encore $-\mathbf{E}_0(t) \cdot \mathbf{r}$ en unités atomiques, avec \mathbf{r} désignant la position de l'électron par rapport au noyau. En tenant compte de ces deux approximations, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_0(t) \cdot \mathbf{r} \right) |\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (1.13)$$

Résolution de l'équation de Schrödinger dans "l'approximation du champ fort"

Pour résoudre de manière analytique l'équation (1.13), on peut utiliser une dernière approximation, connue sous le nom de *Approximation du Champ Fort* (*SFA* en Anglais). On considère que dans les régions de l'espace où l'électron est accéléré, le champ laser est beaucoup plus intense que le champ Coulombien créé par l'ion. De plus, seul l'état fondamental est pris en compte et l'ionisation tunnel est traitée par projection de la fonction d'onde électronique depuis cet état vers le continuum de l'atome, sans passer par des états intermédiaires. La solution de l'équation 1.13 est alors donnée par :

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle = e^{-iI_p t} \left[a(t) |\psi_0\rangle + \int b(\mathbf{p}, t) |\psi_c\rangle d^3\mathbf{p} \right] \quad (1.14)$$

2. On utilise généralement le sigle anglais *TDSE* pour *Time-dependent Schrödinger equation*.

où $|\psi_0\rangle$ représente l'état fondamental, $|\psi_c\rangle$ celui du continuum, $a(t)$ et $b(\mathbf{p}, t)$ correspondent aux populations respectives associées aux deux états, et I_p le potentiel d'ionisation de l'atome. La fonction d'onde $|\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle$ décrit l'évolution du système atomique lors de l'interaction avec le rayonnement laser. Une fois que cette fonction est calculée, le moment dipolaire électrique peut alors être obtenu en moyennant l'opérateur $\hat{\mathbf{r}}$ selon l'état $|\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle$:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t) &= \langle \Psi(\mathbf{r}, t) | \hat{\mathbf{r}} | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle \\ &= a^2(t) \langle \psi_0 | \hat{\mathbf{r}} | \psi_0 \rangle + \int a(t) b(\mathbf{p}, t) \langle \psi_0 | \hat{\mathbf{r}} | \psi_c \rangle d^3\mathbf{p} + \int a(t) b(\mathbf{p}, t) \langle \psi_c | \hat{\mathbf{r}} | \psi_0 \rangle d^3\mathbf{p} \\ &\quad + \int b^2(\mathbf{p}, t) \langle \psi_c | \hat{\mathbf{r}} | \psi_c \rangle d^3\mathbf{p} \end{aligned} \quad (1.15)$$

Le premier terme en $a^2(t)$ est un terme de variation lente et peut être négligé. De même, le dernier terme, d'interaction continuum-continuum, ne possède pas une importante contribution et peut aussi être négligé. L'équation (1.15) se simplifie alors en :

$$\mathbf{r}(t) \approx \int a(t) b(\mathbf{p}, t) \hat{\mathbf{D}}^* d^3\mathbf{p} + c.c. \quad (1.16)$$

où $\hat{\mathbf{D}} = \langle \psi_c | \hat{\mathbf{r}} | \psi_0 \rangle$ est le moment de transition dipolaire depuis l'état fondamental vers l'état du continuum et $\hat{\mathbf{D}}^*$ son complexe conjugué. Le sens physique de l'équation (1.16) réside dans le fait que le champ harmonique qui est généré provient de la recombinaison du paquet d'ondes électronique $b(\mathbf{p}, t)$ vers l'état fondamental dont la fonction d'onde a pour amplitude $a(t)$. Ceci s'apparente à la troisième étape du modèle semi-classique.

Interprétation de la solution

La propagation du paquet d'ondes électronique dans le continuum est décrite à travers le terme $b(\mathbf{p}, t)$ qui peut être développé plus en détails et qui permet de donner une interprétation plus explicite de l'expression (1.16) du moment dipolaire. Ainsi, on peut montrer que l'amplitude $b(\mathbf{p}, t)$ de l'état du continuum s'écrit comme :

$$b(\mathbf{p}, t) \approx i \int_0^t a(t') \mathbf{E}_0(t_i) \cdot \hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{P}(t_i)} e^{iS(\mathbf{P}, t, t_i)} dt_i \quad (1.17)$$

avec \mathbf{E}_0 le champ électrique du fondamental, $\mathbf{P} = \mathbf{p} + \mathbf{A}$ le moment canonique, \mathbf{A} le potentiel vecteur ($\mathbf{E}_0 = -\partial\mathbf{A}/\partial t$), t_i l'instant d'ionisation et $S(\mathbf{P}, t, t_i)$ la phase acquise par le paquet d'ondes électronique depuis l'ionisation, et qui correspond classiquement à l'action de l'électron dans le champ laser. En réinjectant l'expression de $b(\mathbf{p}, t)$ dans celle du moment dipolaire (équation (1.16)), on obtient alors l'expression finale pour ce dernier :

$$\mathbf{r}(t) \approx i \int a(t) \int_0^t a(t_i) \underbrace{\mathbf{E}_0(t_i)}_{\text{Ionisation}} \cdot \underbrace{\hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{P}(t_i)}}_{\text{Propagation}} \underbrace{e^{iS(\mathbf{P}, t, t_i)}}_{\text{Recomb.}} dt_i d^3\mathbf{P} + c.c. \quad (1.18)$$

3. La notation *c.c.* fait ici référence au complexe conjugué du premier terme de l'équation.

Cette expression fait intervenir différents facteurs dont l'interprétation peut être directement reliée aux trois étapes du modèle semi-classique :

1. une contribution liée à l'ionisation et qui décrit la manière dont l'état du continuum se peuple : $\mathbf{E}_0(t_i) \cdot \hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{P}(t_i)}$.
2. une contribution associée à la propagation du paquet d'ondes électronique dans le champ laser : $e^{iS(\mathbf{P}, t, t_i)}$. L'énergie cinétique gagnée par l'électron est exprimée au travers de l'action $S(\mathbf{P}, t, t_i)$:

$$S(\mathbf{P}, t, t_i) = - \int_{t_i}^t \left[\frac{\mathbf{P}^2(t')}{2} + I_p \right] dt' \quad (1.19)$$

3. une contribution liée à la recombinaison : $\hat{\mathbf{D}}^* = \langle \psi_0 | \hat{\mathbf{r}} | \psi_c \rangle$.

On remarque par ailleurs la présence dans l'équation (1.18) des éléments $a(t_i)$ et $a(t)$ qui traduisent l'évolution de la population de l'état fondamental et qui permettent de prendre en compte sa déplétion. En partant d'une population donnée $a(t_i)$ à l'instant d'ionisation, la population $|a(t)|^2$ peut alors être obtenue en utilisant un modèle type *ADK* ou *PPT* [Ammosov 86, Perelemov 66].

Champ harmonique rayonné

Finalement, le champ harmonique rayonné peut être calculé en injectant l'expression (1.18) du moment dipolaire dans l'expression classique du champ rayonné par un dipôle oscillant (équation (1.12)). Le spectre harmonique est alors obtenu en prenant la transformée de Fourier du champ harmonique, ce qui revient quasiment à prendre la transformée de Fourier du moment dipolaire :

$$\Sigma(\omega_H) = TF[E_H] \propto TF[\mathbf{r}(t)] \propto \int \mathbf{r}(t) e^{i\omega_H t} dt \quad (1.20)$$

Informations sur la phase du champ harmonique

On voit à travers l'expression du moment dipolaire électrique que le modèle quantique permet d'accéder directement aux propriétés de phase du champ harmonique. Le calcul de cette phase en fonction de l'éclairement de génération montre que sa variation est linéaire avec l'éclairement de génération [Salières 95, Varju 05]. Ainsi, on peut écrire :

$$\varphi_{at,q} = -\alpha_{at,q} I + \varphi_0(q) \quad (1.21)$$

avec $\varphi_{at,q}$ ⁴ la phase harmonique correspondant à l'harmonique q , I l'éclairement de génération, et $\varphi_0(q)$ la phase reliée au *chirp* harmonique, indépendante de l'éclairement de génération et quadratique en temps. La figure 1.8 montre le résultat des calculs pour les deux types de trajectoires (longue et courte) dans le cas de l'harmonique 19 générée dans l'argon. On remarque que le coefficient de proportionnalité $\alpha_{at,19}$ est différent pour les deux types

4. L'indice at signifie qu'il s'agit de la phase du rayonnement d'un atome.

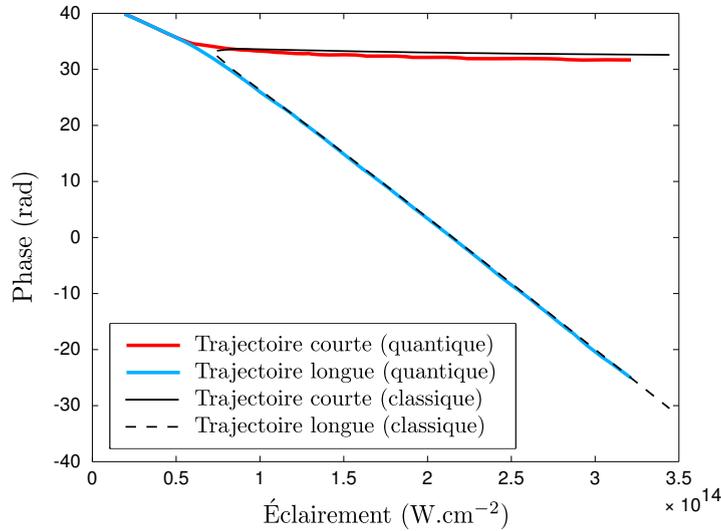


FIGURE 1.8 – Évolution des phases associées aux trajectoires courte (en rouge) et longue (en bleu) de l'harmonique 19 à 800 nm, en fonction de l'éclairement de génération. (Figure extraite du manuscrit de thèse de J. Higuët [Higuët 10] et reprenant les calculs quantiques de [Varju 05].

de trajectoires. Aussi, pour les trajectoires longues, ce coefficient est supérieur d'un ordre à deux ordres de grandeurs à celui des trajectoires courtes. Au niveau de la coupure, les deux types de trajectoires se confondent, et la dépendance de la phase en intensité montre une seule et unique pente, dont la valeur est comprise entre celles des deux pentes précédentes. Ce résultat est généralisable aux autres harmoniques et aux autres gaz [Gaarde 02].

Conclusions sur le modèle

La formulation de Lewenstein permet de donner une description plus précise et plus exacte du phénomène de génération d'harmoniques que le modèle semi-classique. On retrouve à l'aide de cette théorie les différentes caractéristiques du processus de génération, comme l'existence de deux familles de trajectoires (ainsi qu'une loi de coupure spectrale, dont l'expression est très proche de celle obtenue classiquement [Lewenstein 94, Antoine 96]).

1.3 Réponse macroscopique du milieu

Jusqu'à maintenant, nous avons décrit le phénomène de génération à l'échelle atomique en ne prenant compte que de la réponse d'un atome unique au champ laser. Cette description permet d'expliquer la nature intrinsèque du phénomène mais n'inclut pas les effets collectifs, liés aux différentes espèces présentes dans le milieu gazeux, ni les phénomènes de réabsorption du rayonnement harmonique par le milieu. En effet, le rayonnement harmonique final mesurable dans le laboratoire résulte de la superposition cohérente des rayonnements individuels, produits par les différents émetteurs du milieu gazeux. Cette superposition cohérente ne peut avoir lieu que sous certaines conditions expérimentales au niveau des phases propres à chaque rayonnement : *les conditions d'accord de phase*, que nous allons décrire dans cette section.

1.3.1 Conditions d'accord de phase

On considère un milieu gazeux dans lequel on vient générer un rayonnement harmonique. Dans un premier temps, nous négligeons les effets liés à la dispersion du milieu ainsi qu'à sa réabsorption. Le champ harmonique E_q associé à l'harmonique q s'écrit alors comme la somme cohérente des champs individuels $A_q = |A_q|e^{i(\mathbf{k}_q \cdot \mathbf{r} + \varphi_q)}$ générés par les différents émetteurs du milieu :

$$E_q \propto \int |A_q| e^{i\varphi_q} e^{-i(\mathbf{k}_q - q\mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.22)$$

avec $\mathbf{k}_q = (q\omega/c) \mathbf{e}_q$ le vecteur d'onde du champ harmonique individuel d'ordre q , φ_q sa phase (terme de phase atomique) et $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_1^0 + \nabla\varphi_G$ le vecteur d'onde du champ fondamental, contenant deux contributions : un terme propre à la propagation dans le milieu ($\mathbf{k}_1^0 = \frac{\omega}{c} \mathbf{e}_z$) et un second terme résultant de la focalisation du faisceau et faisant intervenir le gradient de la phase de Gouy (φ_G)⁵. Dans de telles circonstances, le rayonnement harmonique total est maximal lorsque les champs harmoniques individuels A_q interfèrent de manière constructive dans la direction de propagation. Autrement dit, les différents émetteurs doivent rayonner en phase en tout point de l'espace, imposant au niveau des vecteurs d'onde la condition d'accord de phase suivante :

$$\mathbf{k}_q - q\mathbf{k}_1 = \mathbf{K} \quad (1.23)$$

avec $\mathbf{K} = \nabla\varphi_q$ un vecteur d'onde effectif, associé à la variation de la phase atomique dans l'espace [Balcou 97]. La distribution spatiale de ce vecteur au niveau du foyer de génération ainsi que celle du vecteur d'onde \mathbf{k}_1 sont représentées figure 1.9. On peut alors construire à partir de ces deux distributions les différentes situations géométriques permettant de satisfaire à la condition d'accord de phase (équation (1.23)). La figure 1.10 illustre ces situations en fonction de la position où a lieu l'accord de phase par rapport au foyer (z : position longitudinale, r : position transverse au foyer). Cette position est notamment imposée par l'intersection du faisceau laser avec le milieu générateur (considéré comme fin à côté du paramètre confocal du foyer) et définit la zone d'interaction. On distingue quatre cas différents :

1. Zone d'interaction située sur l'axe optique au niveau du foyer ($r = 0$ et $z = 0$) :
 A cette position, le vecteur d'onde effectif \mathbf{K} est nul et l'accord de phase $\mathbf{k}_q - q\mathbf{k}_1 = \mathbf{K}$ n'est pas possible puisque $\mathbf{k}_q \neq q\mathbf{k}_1$ en raison de la focalisation. Dans ce cas là, le désaccord de phase est minimal pour un vecteur d'onde \mathbf{k}_q orienté selon l'axe de propagation du laser (z) et vaut $|\delta k| = |\mathbf{k}_q - q\mathbf{k}_1(r=0, z=0)| = 2q/b$, (b paramètre confocal du foyer), [Balcou 97].
2. Interaction sur l'axe optique, après le foyer ($r = 0$ et $z > 0$) :
 Dans cette situation, le vecteur d'onde effectif \mathbf{K} est colinéaire au vecteur d'onde \mathbf{k}_1 et orienté dans le même sens. Le vecteur \mathbf{K} permet donc de compenser le désaccord

5. $\varphi_G(r, z) = \text{arg}\left[\frac{1}{b+2iz} \exp\left(-\frac{k_1^0 r^2}{b+2iz}\right)\right]$, exprimée en coordonnées cylindriques avec b le paramètre confocal du foyer.

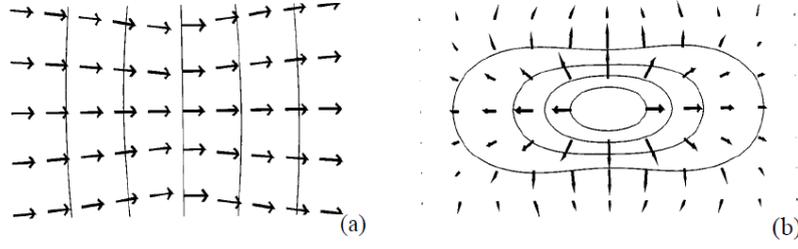


FIGURE 1.9 – Distribution spatiale du vecteur d’onde \mathbf{k}_1 , associé au champ laser fondamental (figure a) et du vecteur d’onde effectif \mathbf{K} (figure b) dans la région de focalisation. Figure extraite de [Balcou 97].

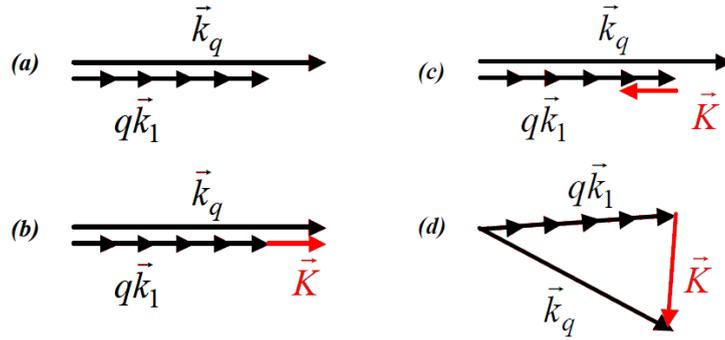


FIGURE 1.10 – Diagrammes d’accord de phase pour différentes positions de la zone d’interaction par rapport au foyer laser : a) Interaction sur l’axe et au niveau du foyer ($r = 0$ et $z = 0$), b) Interaction sur l’axe après le foyer ($r = 0$ et $z > 0$), c) Interaction sur l’axe avant le foyer ($r = 0$ et $z < 0$), d) Interaction hors axe avant le foyer ($r \neq 0$ et $z < 0$). Figures extraites de [Balcou 97].

de phase précédent, satisfaisant ainsi à la condition d’accord de phase. Le champ harmonique est alors construit le long de l’axe de propagation du laser. Plusieurs études ont montré que dans le cas d’un milieu générateur relativement fin, cette condition d’accord de phase était essentiellement réalisée pour les trajectoires courtes [Antoine 96],[Gaarde 99].

3. Interaction sur l’axe optique, avant le foyer ($r = 0$ et $z < 0$) :

Cette fois-ci, contrairement au cas précédent, le vecteur \mathbf{K} est orienté en sens inverse du vecteur d’onde \mathbf{k}_1 . Le désaccord de phase n’est plus compensé mais augmenté. La construction macroscopique du champ harmonique est donc très peu efficace et le rayonnement harmonique est quasiment inexistant.

4. Interaction hors axe optique, avant le foyer ($r \neq 0$ et $z < 0$) :

Dans une telle situation, la condition d’accord de phase peut être réalisée. Toutefois, la composante transverse du vecteur effectif \mathbf{K} doit être suffisamment importante, impliquant une position longitudinale restant proche du foyer ($|z| \ll b$). Les deux vecteurs \mathbf{K} et \mathbf{k}_1 étant non-collinéaires, le rayonnement harmonique est construit en dehors de l’axe optique et présente une structure annulaire. L’angle d’émission est essentiellement relié au vecteur effectif \mathbf{K} dont la norme est elle-même proportionnelle au terme $\alpha_{at,q}$ (cf équation (1.21)). Ce terme étant bien plus important pour les

trajectoires longues que pour les courtes, la contribution à ce type d'émission hors axe provient majoritairement des trajectoires longues.

D'après ces quatre cas de figure, on en conclut que les seules configurations géométriques permettant d'optimiser un rayonnement harmonique macroscopique sont celles où le milieu de génération est placé sur l'axe après le foyer (figure 1.10(b)) ou bien hors axe avant le foyer (figure 1.10(d)). Dans le cas d'un milieu générateur de faible épaisseur, le premier cas de figure favorisant plutôt les trajectoires courtes et le second les trajectoires longues, il est possible d'optimiser un type de trajectoires par rapport à l'autre, en plaçant le milieu avant ou après le foyer. Par ailleurs, nous voyons qu'en raison du terme de phase de Gouy, l'accord de phase n'est possible que dans certaines régions restreintes de l'espace. Ainsi, l'efficacité de génération tend à être meilleure lorsque la focalisation n'est pas trop prononcée, réduisant par là le terme de phase de Gouy. C'est pourquoi, lorsque l'on cherche à maximiser le flux harmonique, on utilise des systèmes de focalisation dont les distances focales sont relativement importantes (1 m ou plus). De plus, cela permet de maximiser les dimensions du foyer (*waist* et paramètre confocal) et de générer un rayonnement harmonique dans un plus grand volume générateur, à condition que ce dernier soit suffisamment épais et que le désaccord de phase reste négligeable. En effet, si la condition d'accord de phase est respectée (ou presque), plus le nombre d'émetteurs est important et plus le rayonnement harmonique est intense. On définit alors la notion de longueur de cohérence $L_{coh} = |\frac{\pi}{\delta k}|$ (avec δk le désaccord de phase) qui correspond à la distance minimale entre deux atomes du milieu émettant un rayonnement harmonique en opposition de phase. Cette longueur de cohérence constitue une limite pour la longueur du milieu d'interaction, qui doit rester inférieure à celle-ci.

Une autre solution pour maximiser le nombre d'émetteurs sans avoir à augmenter la longueur du milieu consiste à augmenter la pression du gaz générateur. Cependant, avec l'utilisation de pressions trop élevées commence à apparaître le phénomène de réabsorption du rayonnement harmonique par le gaz de génération et l'efficacité de génération s'en trouve réduite [Constant 99, Schnürer 99]. Dans la pratique, on se place donc dans des conditions de pression optimales, maximisant le rayonnement harmonique. Pour de telles pressions (de la dizaine à la centaine de mbar), la dispersion du milieu gazeux ne peut plus être négligée, ainsi que les effets d'ionisation, qui sont à prendre en compte dans les conditions d'accord de phase. Ces effets sont décrits dans le paragraphe suivant.

1.3.2 Influence de la dispersion du milieu

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit les conditions d'accord de phase sans prendre en compte la dispersion du milieu de génération. Cela nous a permis de faire apparaître quelques aspects fondamentaux de la construction macroscopique du rayonnement harmonique, expliquant notamment sa propagation dans la direction du faisceau de génération ainsi que sa faible divergence, excepté pour les trajectoires longues. Cependant, des pressions de l'ordre d'une dizaine de mbar pour le milieu de génération sont suffisantes pour induire des effets de dispersion entre le rayonnement fondamental et le rayonnement harmonique. Pour prendre en compte les effets liés à la dispersion du milieu, il faut considérer non seulement la dispersion atomique, mais également la dispersion due aux électrons libres [Wahlstrom 93], résultant de l'ionisation du milieu par le champ générateur.

Dispersion atomique

L'indice de réfraction du gaz neutre dépend de la longueur d'onde du rayonnement le traversant et peut s'écrire de la manière suivante [Chang 11] :

$$n_{at}(\omega_q) = 1 + \delta n(\omega_q) \quad (1.24)$$

où $\delta n(\omega_q)$ est un terme de dispersion atomique valant :

$$\delta n(\omega_q) = \frac{e^2}{2\epsilon_0 m_e} \frac{N_a}{\omega_r^2 - \omega_q^2} \quad (1.25)$$

avec N_a la densité d'atomes neutres dans le gaz, m_e et e la masse et la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide, ω_q la pulsation du rayonnement harmonique d'ordre q et ω_r la pulsation liée à la fréquence de résonance des espèces constituant le gaz. Cette dernière est déterminée par la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier niveau excité de l'atome. Pour les atomes de gaz rares, cette différence d'énergie est comprise entre une dizaine et une vingtaine d'électron-volts (8,4 eV pour le xénon et 19,8 eV pour l'hélium). Il en résulte que pour la grande majorité des harmoniques, le terme de dispersion atomique δn est négatif et tend vers zéro pour les harmoniques d'ordre très élevé ($\omega_q \gg \omega_r$). En revanche, pour le faisceau de génération, la pulsation ω est inférieure à celle de résonance atomique ω_r et δn est positif. En raison de cette dispersion atomique, la relation d'accord de phase se retrouve modifiée avec l'ajout d'un terme supplémentaire $\Delta \mathbf{k}_q^{at}$ correspondant au désaccord de phase lié à la dispersion atomique :

$$\Delta \mathbf{k}_q^{at} = \mathbf{k}_q^{at} - q \mathbf{k}_1^{at} = -\frac{q\omega}{c} [\delta n(\omega) - \delta n(\omega_q)] \mathbf{e}_z \quad (1.26)$$

qui est un vecteur de sens opposé à la propagation du faisceau générateur. En prenant en compte l'évolution de la population d'atomes neutres en fonction de l'ionisation ($N_a = \rho(1 - \Gamma_i)$, avec Γ_i la probabilité d'ionisation et ρ la densité atomique en l'absence de champ laser), l'expression (1.26) se réécrit :

$$\Delta \mathbf{k}_q^{at} = -\frac{q\omega}{c} \frac{e^2}{2\epsilon_0 m_e} \rho(1 - \Gamma_i) \left(\frac{1}{\omega_r^2 - \omega^2} - \frac{1}{\omega_r^2 - q^2\omega^2} \right) \mathbf{e}_z \quad (1.27)$$

Dispersion électronique

Avec les intensités laser utilisées pour générer le rayonnement harmonique, le milieu de génération se retrouve fortement ionisé. Les électrons libres forment alors un plasma qui introduit également un terme de dispersion. L'indice de réfraction du plasma est donné en fonction de la pulsation harmonique ω_q par :

$$n_p(\omega_q) = \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega_q} \right)^2} \quad (1.28)$$

avec ω_p la pulsation plasma définie de telle façon que :

$$\omega_p^2 = \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (1.29)$$

où $N_e = \rho \Gamma_i$ représente la densité d'électrons libres dans le milieu. Généralement, cette densité électronique est inférieure à $10^{18}/\text{cm}^3$ [Chang 11], impliquant une pulsation plasma bien plus faible que celle du champ fondamental ou des harmoniques. L'indice de réfraction électronique s'approxime alors selon :

$$n_p(\omega_q) \approx 1 - \frac{e^2}{2\epsilon_0 m_e} \frac{N_e}{\omega_q^2} \quad (1.30)$$

Finalement, cette dispersion liée aux électrons⁶ introduit un nouveau terme de désaccord de phase $\Delta \mathbf{k}_q^e$ qui s'écrit :

$$\Delta \mathbf{k}_q^e = \mathbf{k}_q^e - q \mathbf{k}_1^e = \rho \Gamma_i \frac{e^2}{2c\epsilon_0 m_e} \frac{q}{\omega} \left(1 - \frac{1}{q^2} \right) \mathbf{e}_z \quad (1.31)$$

Ce vecteur est positif et donc orienté dans le même sens que la propagation du laser. On voit donc que les désaccords de phase $\Delta \mathbf{k}_q^e$ et $\Delta \mathbf{k}_q^{at}$ sont de sens opposés. Or, ces deux vecteurs dépendent tous deux de la probabilité d'ionisation, qui évolue en fonction de l'intensité laser. Durant le front montant de l'impulsion, la densité d'atomes neutres va diminuer et celle des électrons libres augmenter, en raison de l'ionisation. Les deux contributions (atomique et électronique) à l'accord de phase vont donc évoluer de manière inverse. Ainsi, il est possible d'obtenir un accord de phase transitoire par compensation des différents termes d'accord de phase [Mével 00, Kazamias 03]. Une façon de procéder consiste à rechercher dans un premier temps l'accord de phase en l'absence de terme d'ionisation (génération à intensité modérée), en tenant compte uniquement du terme de phase de Gouy et du terme de dispersion atomique. Dans un second temps, où l'intensité laser est telle que le terme d'ionisation ne peut plus être négligé, on peut alors augmenter légèrement la densité atomique par rapport à la valeur optimale précédemment obtenue, de façon à compenser le désaccord de phase lié à l'ionisation. La figure 1.11 illustre une telle situation, où la réponse macroscopique du milieu ainsi que la longueur de cohérence ont été représentées en fonction de la propagation de l'impulsion dans le milieu gazeux. On observe que la réponse macroscopique du milieu se retrouve drastiquement améliorée durant le front montant de l'impulsion, grâce au terme de dispersion électronique qui compense le désaccord de phase introduit volontairement en l'absence d'ionisation. Après un passage par un optimum, on observe que l'accord de phase chute à nouveau, suite à l'ionisation qui devient prépondérante. On remarque que la longueur de cohérence devient piquée au niveau de cet optimum, traduisant par là un accord de phase quasi-parfait. On voit donc à travers cette simulation que l'ionisation joue un rôle crucial au niveau des conditions d'accord de phase.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la réponse macroscopique du milieu évolue plus rapidement que la simple réponse atomique, qui a aussi été représentée dans la simulation. On observe donc un confinement temporel de l'émission harmonique à travers ces processus d'accord de phase, mettant en jeu l'ionisation du milieu. Cependant, les résultats qui sont ici présentés proviennent de simulations unidirectionnelles, dans l'axe de propagation du laser et s'appliquent essentiellement aux trajectoires courtes. Dans une situation

6. On remarque que n_p tend vers 1 pour ω_q^2 élevé. Pour les ordres harmoniques très élevés, la dispersion électronique peut alors être négligée.

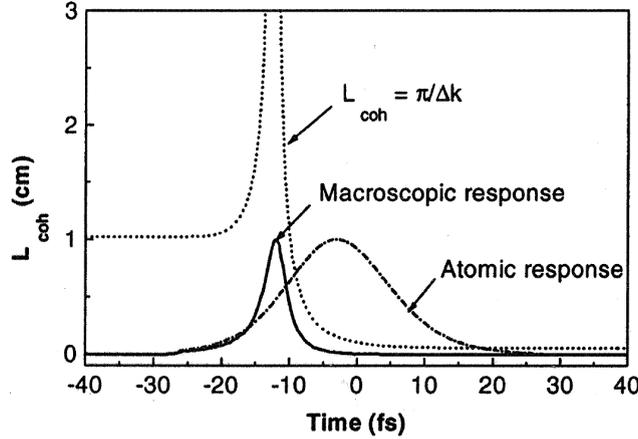


FIGURE 1.11 – Figure extraite de [Mével 00] et représentant une simulation de la réponse atomique (traits mixtes) et macroscopique (trait plein) de l’harmonique 15 du xénon, générée par une impulsion de 40 fs avec un éclairement de 10^{14} W/cm² dans un capillaire de 200 μ m de diamètre et 4 cm de long. La longueur de cohérence a également été représentée en pointillés.

réelle où les trois dimensions de l’espace sont prises en compte, le signal en provenance des trajectoires longues est aussi à considérer. Or, comme nous l’avons mentionné précédemment, ces trajectoires sont beaucoup plus sensibles aux variations d’intensité, en raison du terme en $\alpha_q^{at} I$ plus élevé que pour les trajectoires courtes (cf equation (1.21))⁷, ce qui induit finalement un élargissement temporel au niveau de la réponse macroscopique du milieu. De plus, dans le cas d’un faisceau gaussien, l’intensité laser diminuant lorsqu’on s’éloigne de l’axe optique, l’accord de phase transitoire n’aura pas lieu au même instant, entre des émetteurs situés sur l’axe optique, et des émetteurs en dehors de l’axe optique. Pour contourner le problème, des études théoriques ont été menées afin de produire un faisceau avec un profil radial d’intensité *Flat top* (gaussienne tronquée) [Strelkov 08]. De telles études ont montré la possibilité d’obtenir des impulsions attosecondes isolées avec des impulsions génératrices de 10 à 20 fs. Cette technique possède l’avantage d’être également moins sensible à la phase de porteuse que d’autres méthodes. Des expériences mettant en œuvre ce type de profil radial ont été réalisées par A. Dubrouil durant sa thèse au laboratoire CELIA [Dubrouil 11].

1.3.3 Absorption du milieu

En raison de la réabsorption du rayonnement par le milieu de génération, la densité d’émetteurs participant au rayonnement ne peut être augmentée au-delà d’une certaine limite [Constant 99, Schnürer 99]. On définit alors la longueur d’absorption L_{abs} comme :

$$L_{abs}(\lambda) = \frac{1}{\rho \sigma_{abs}(\lambda)} \quad (1.32)$$

avec σ_{abs} la section efficace d’absorption à un photon du milieu générateur. Cette longueur correspond à la distance à partir de laquelle le rayonnement harmonique est atténué d’un

7. On rappelle que $\mathbf{K} = \nabla \varphi_q = -\alpha_q^{at} \nabla I$.

facteur $1/e$. Une longueur d'absorption élevée traduit une faible réabsorption du rayonnement harmonique et inversement. Cette grandeur dépend de la longueur d'onde du rayonnement traversant le milieu de génération, à travers la section efficace d'absorption. Généralement, la section efficace d'absorption pour les gaz rares couramment utilisés décroît avec l'ordre harmonique [Chan 92]. Cependant, autour de $20 \sim 25$ eV (harmoniques 11 à 17 du 800 nm), σ_{abs} reste relativement élevée (~ 30 Mb pour l'argon) et l'absorption du milieu joue un rôle notable sur l'efficacité harmonique. Pour maximiser le signal harmonique, il faut donc trouver les conditions optimales au niveau de la pression et de la longueur du milieu d'interaction. Or, l'optimisation de ces conditions n'est pas forcément évidente, étant donné que la densité atomique comme la longueur du milieu d'interaction ont également un impact au niveau de l'accord de phase. Constant *et al* ont montré que l'efficacité harmonique était maximale lorsque la longueur L du milieu vérifiait les conditions suivantes [Constant 99] :

$$L > 3 L_{abs} \quad (1.33)$$

$$L_{coh} > 5 L_{abs} \quad (1.34)$$

La figure 1.12 illustre une simulation extraite de [Constant 99] du nombre de photons harmoniques générés en fonction de la longueur du milieu de génération, et ceci pour différentes longueurs de cohérence. Comme attendu, on observe que plus la longueur de cohérence est élevée, plus le flux harmonique est important. Toutefois, même pour une longueur de cohérence élevée, on observe que l'émission harmonique sature lorsque la longueur du milieu générateur devient trop importante, en raison de la réabsorption du rayonnement harmonique. La condition d'optimisation (1.34) assure que la réponse macroscopique du milieu soit au moins supérieure à la moitié du signal de la limite asymptotique, correspondant aux conditions parfaites d'accord de phase (longueur de cohérence infinie).

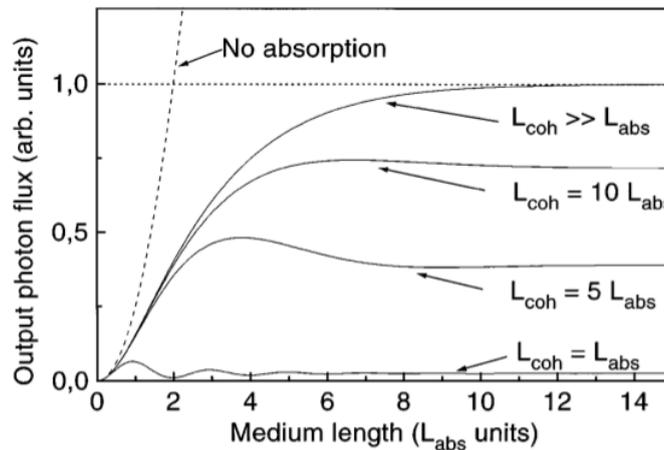


FIGURE 1.12 – Simulation du flux harmonique en fonction de la longueur du milieu d'interaction pour différentes longueurs de cohérence. La ligne en pointillés correspond à une situation d'accord de phase idéale (longueur de cohérence infinie). Figure extraite de [Constant 99].

1.4 Spectroscopie atomique et moléculaire par génération d'harmoniques d'ordres élevés

Depuis sa découverte, la génération d'harmoniques d'ordres élevés a été étudiée de manière intensive, en raison du caractère à la fois intrigant et attractif du phénomène. En effet, les caractéristiques du rayonnement harmonique (cohérence, impulsions extrêmement courtes, gamme spectrale dans l'EUV et encombrement réduit du dispositif comparé aux grandes installations de type synchrotron ou laser à électrons libres) en font un atout majeur pour l'étude de processus dynamiques ultra-rapides au sein des atomes, molécules ou solides. De nos jours, la production du rayonnement harmonique est suffisamment bien maîtrisée pour pouvoir utiliser le rayonnement en tant que source de photons EUV. D'un autre côté, en raison de la sensibilité du rayonnement harmonique au milieu de génération, l'observation du rayonnement harmonique en lui-même permet également de remonter à des informations structurelles sur le milieu de génération [Itatani 04, Kanai 05, Baker 08, Smirnova 09a]. Nous développons cet aspect dans la sous-section suivante. On voit donc que la génération d'harmoniques d'ordres élevés peut être utilisée de deux approches différentes, pour étudier la spectroscopie atomique ou moléculaire : une approche consistant à détecter et caractériser le faisceau harmonique généré dans le milieu d'intérêt, et une seconde approche, utilisant le faisceau harmonique (ou une harmonique donnée) comme source de photons pour venir exciter ou ioniser l'espèce étudiée (qui ne constitue pas dans ce cas là le milieu de génération). Dans le premier cas, l'observation du rayonnement harmonique constitue une fin en soi (au niveau de l'expérience) alors que dans l'autre cas, l'étape de génération représente un des premiers maillons de la chaîne expérimentale.

Durant ces travaux de thèse, les deux approches auront été utilisées pour étudier des relaxations électroniques au sein de molécules (dioxyde d'azote et acétylène). Nous faisons ici un descriptif détaillé de ces deux techniques expérimentales, de leurs avantages et inconvénients, ainsi que de leur domaine de validité. Nous expliquerons dans un premier temps le principe de la méthode se basant sur l'analyse des informations structurelles encodées dans le rayonnement harmonique. En raison du caractère extrêmement non-linéaire du processus de génération d'harmoniques, cette approche a été baptisée par l'équipe “ENLOS”, pour “*Extreme Non-Linear Optical Spectroscopy*”. Dans une deuxième sous-partie, nous détaillerons alors le projet d'études visant à utiliser la génération d'harmoniques comme une source de photons EUV. Nous appelons cette approche *Spectroscopie EUV femtoseconde*.

1.4.1 Spectroscopie de type “ENLOS”

Nous avons vu au cours de la description quantique du processus de génération d'harmoniques que lors de l'ionisation tunnel, un paquet d'ondes électronique était créé depuis l'état fondamental $|\psi_0\rangle$ vers le continuum de l'atome $|\psi_c\rangle$. Avec l'énergie cinétique acquise par l'électron lors de sa propagation dans le continuum, la longueur d'onde de de Broglie ($\lambda_{dB} = h/p$, avec h la constante de Planck et p l'impulsion de l'électron) de ce dernier est de l'ordre de quelques Å, ce qui est comparable aux “dimensions” des orbitales atomiques et moléculaires. Lors de la recombinaison, le paquet d'ondes électronique est donc sensible à la structure de l'orbitale avec laquelle il recombine. Cette sensibilité à la structure de

l’orbitale est décrite par le terme de recombinaison, à travers l’expression du conjugué de l’opérateur de transition dipolaire électrique : $\mathbf{D}^* = \langle \psi_0 | \hat{\mathbf{r}} | \psi_c \rangle$. On retrouve donc à partir du champ harmonique rayonné des informations structurelles sur le milieu de génération, et plus particulièrement, sur les orbitales impliquées dans le processus de génération. Cette sensibilité aux caractéristiques électroniques du milieu a été mise en évidence de manière remarquable par Itatani *et al.* en faisant la reconstruction tomographique de l’orbitale la plus haute occupée de la molécule de N_2 alignée [Itatani 04]. On sait maintenant depuis quelques années que des orbitales plus profondes peuvent également être impliquées dans le processus de génération [Smirnova 09a, Haessler 10].

Par ailleurs, ces informations structurelles peuvent aussi être étudiées de manière dynamique, en analysant séparément les différentes harmoniques. En effet, les temps d’ionisation et de recombinaison du paquet d’ondes électronique étant différents d’une harmonique à l’autre, la structure électronique du système atomique ou moléculaire se retrouve sondée à différents moments du cycle optique, avec une résolution temporelle attoseconde ([Mairesse 03]). De même, il est possible de réaliser des études résolues temporellement à l’échelle femtoseconde par l’intermédiaire d’expériences pompe-sonde, en générant des harmoniques dans un milieu préalablement excité, par une première impulsion. L’étude des caractéristiques du rayonnement harmonique en fonction du délai pompe-sonde permet alors de remonter aux informations structurelles et dynamiques sur le système cible [Kanai 05, Wörner 11]. C’est ainsi que nous avons pu mesurer au cours de ces travaux de thèse, la dynamique de relaxation de la molécule de dioxyde d’azote autour d’une intersection conique, après excitation à 400 nm [Ruf 12b]. La figure 1.13 représente un schéma illustratif d’une telle méthode.

Ce type d’approche a déjà montré un certain nombre de succès sur des systèmes relativement simples [Kanai 05], et commence à être étendue sur des molécules plus complexes [Wagner 06, Li 08, Ruf 12b]. Toutefois, le problème peut vraiment devenir compliqué à analyser lorsque les voies de réactions deviennent nombreuses. En effet, dès lors que le milieu de génération se retrouve constitué de différents types d’émetteurs, différencier du signal harmonique total les différentes contributions relève d’un certain défi expérimental. Ainsi, pour l’étude concernant la relaxation électronique à 400 nm de la molécule de NO_2 , nous avons dû mettre en oeuvre la technique de réseaux transitoires d’excitation [Mairesse 08], permettant de réduire le bruit de fond généré par les molécules non-excitées du milieu⁸. D’autre part, en raison de l’efficacité de génération harmonique qui dépend fortement de la structure des orbitales mises à contribution, certains chemins quantiques sont nettement moins faciles à observer que d’autres. De plus, les dynamiques pompe-sonde mettant en jeu des états hautement énergétiques sont a priori moins facilement observables en raison du processus de génération généralement moins efficace depuis ces états. Effectivement, pour des niveaux proches du seuil d’ionisation, le milieu se retrouve totalement ionisé avant même que l’intensité de génération puisse être suffisamment élevée pour y générer un rayonnement harmonique. Enfin, l’approche “ENLOS” étant basée sur des techniques entièrement optiques, elle ne permet pas d’accéder au bilan global d’une réaction chimique (espèces, énergies). Or, ces éléments sont souvent des aspects essentiels pour la communauté

8. Cette technique sera détaillée dans le chapitre concernant cette étude.

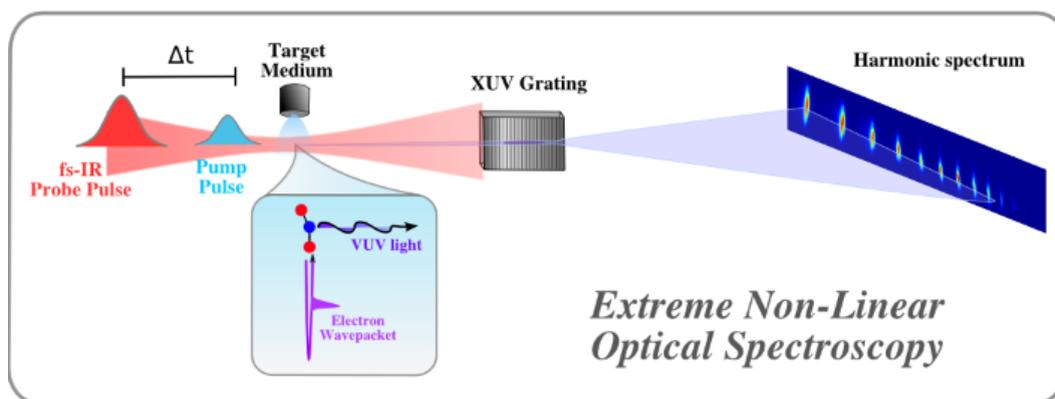


FIGURE 1.13 – Schéma du principe expérimental de l’approche *ENLOS*. Une première impulsion excite le système moléculaire dans l’état souhaité. Une seconde impulsion vient sonder le système en générant le rayonnement harmonique dont les caractéristiques (amplitude, phase, durée) dépendant de l’état du système au moment de la recombinaison radiative sont analysées. Figure extraite du projet d’ANR “*HarMoDyn*”, développé par l’équipe *Harmoniques et applications* du CELIA.

femtochimiste, s’intéressant aux réactions de photo-excitation et de photo-dissociation à l’échelle femtoseconde. Aussi, il est judicieux de compléter la spectroscopie harmonique “toute optique” par des méthodes femtochimistes. Disposant d’une source harmonique, il est alors intéressant de transposer ces méthodes pompes-sonde IR, visible ou UV dans le domaine *EUV*, ouvrant ainsi la porte vers des réactions inaccessibles avec l’optique non-linéaire conventionnelle. Nous décrivons cette autre approche dans le paragraphe qui suit.

1.4.2 Spectroscopie EUV femtoseconde

L’utilisation d’un rayonnement cohérent ultrabref dans le domaine EUV pour réaliser des expériences de dynamiques moléculaires se ressent comme un véritable besoin dans la communauté femtochimiste, dont les méthodes expérimentales sont souvent basées sur l’ionisation des produits de la réaction. Or, dans de nombreuses situations, les potentiels d’ionisation dépassent la dizaine d’électronvolts. Atteindre de tels seuils avec les sources lasers conventionnelles ou l’optique non-linéaire classique implique forcément l’ionisation multiphotonique et donc l’utilisation d’intensités laser plus conséquentes. Cela entraîne de ce fait l’apparition d’effets perturbateurs, liés au champ électrique (effet Stark), et venant compliquer la mesure ainsi que l’interprétation des résultats. D’autre part, la probabilité de se retrouver dans une situation en présence de résonances est non négligeable dans le régime multiphotonique, d’autant plus quand celles-ci se déplacent avec l’intensité laser (effet Stark dynamique). Bien que les situations résonnantes puissent être mises à profit pour faciliter l’ionisation⁹ [Hippler 95], ces dernières viennent parfois compliquer de manière très ardue l’interprétation des résultats, en modifiant les probabilités d’ionisation d’un canal de réaction par rapport à un autre. Dans les molécules, la situation est encore plus probable du fait que les états d’absorption peuvent être constitués de bandes et non plus de niveaux, comme dans les atomes (cf figure 1.14).

9. Ce phénomène est connu sous l’acronyme anglais “*REMPI*”, signifiant : “*Resonant Enhanced Multi-Photon Ionisation*”.

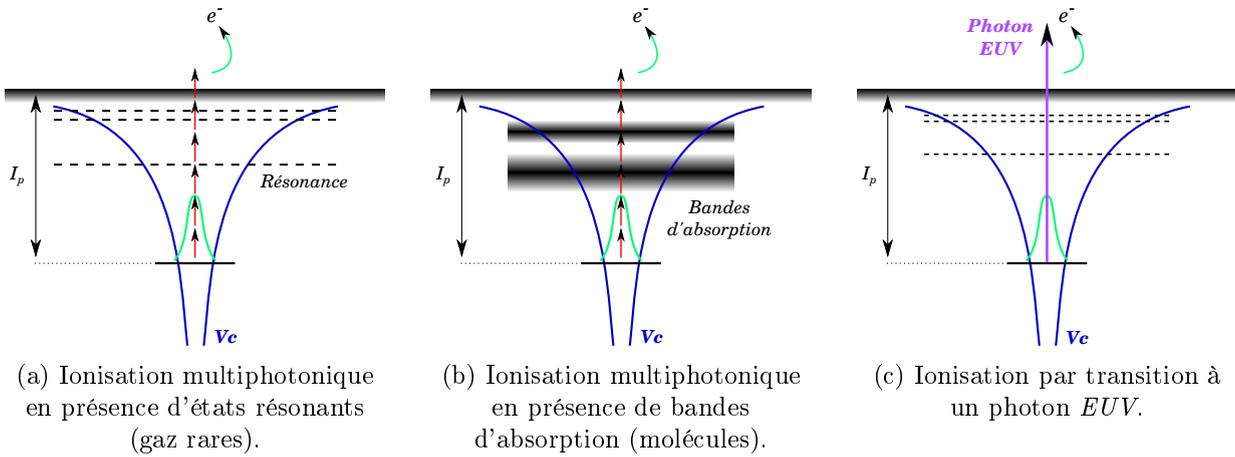


FIGURE 1.14 – Schémas illustrant différentes situations d'ionisation.

L'utilisation de photons dont l'énergie dépasse le seuil d'ionisation permet non seulement de contourner le problème des résonances, en réalisant des transitions à un photon, mais aussi de réduire l'éclairement laser, et donc d'éliminer des effets perturbateurs, liés au champ électrique. Ceci est d'autant plus valable dans le cas du rayonnement harmonique étant donné le flux de photons peu élevé. De plus, l'effet Stark dynamique ayant une dépendance en $1/\omega^2$, ce dernier se retrouve considérablement réduit avec l'utilisation de rayonnement EUV. On voit donc la nécessité de disposer de sources de photons dans le domaine EUV. Or, comme nous l'avons mentionné, la génération d'harmoniques d'ordres élevés peut être utilisée comme source secondaire de rayonnement dans ce domaine. En effet, le phénomène est maintenant suffisamment bien connu et maîtrisé pour pouvoir être utilisé en routine, avec les spécificités requises pour l'expérience (stabilité, taux de répétition, caractérisation spectrale et temporelle des impulsions [Mairesse 05]). A défaut d'un flux de photons EUV élevé (efficacité harmonique de l'ordre de 10^{-6}), l'avantage considérable de la génération d'harmoniques se situe sans conteste au niveau de l'encombrement relativement réduit du dispositif de génération, ainsi que du coût de mise en place, comparés aux autres sources EUV (synchrotrons, lasers à électrons libres) moyennant de larges installations onéreuses, et au temps d'utilisation restreint à demande. La durée extrêmement courte du train d'impulsions harmoniques constitue également un facteur attrayant pour la source (la durée des impulsions fournies par les synchrotrons étant plutôt de l'ordre de la picoseconde). Dans ce dernier cas, il est même possible d'obtenir des trains d'impulsions attosecondes et d'en isoler une afin de disposer d'une source attoseconde [Hentschel 01, Tcherbakoff 03, Sola 06, Sansone 06, Goulielmakis 08, Strelkov 08].

Une partie considérable du travail de cette thèse a porté sur la réalisation d'études de dynamiques moléculaires de type pompe-sonde en utilisant le rayonnement harmonique comme source de photons EUV. Dans une telle expérience, une première impulsion vient, comme dans l'approche précédente, exciter le système moléculaire dans l'état désiré. Le système évolue alors, avec éventuellement une réaction de photo-dissociation. Puis une seconde impulsion dans le domaine EUV vient ioniser par une transition à un photon les fragments de dissociation après un certain délai. Les fragments ioniques ou les électrons résultant de l'ionisation sont finalement détectés à l'aide d'un spectromètre de masse. Généralement,

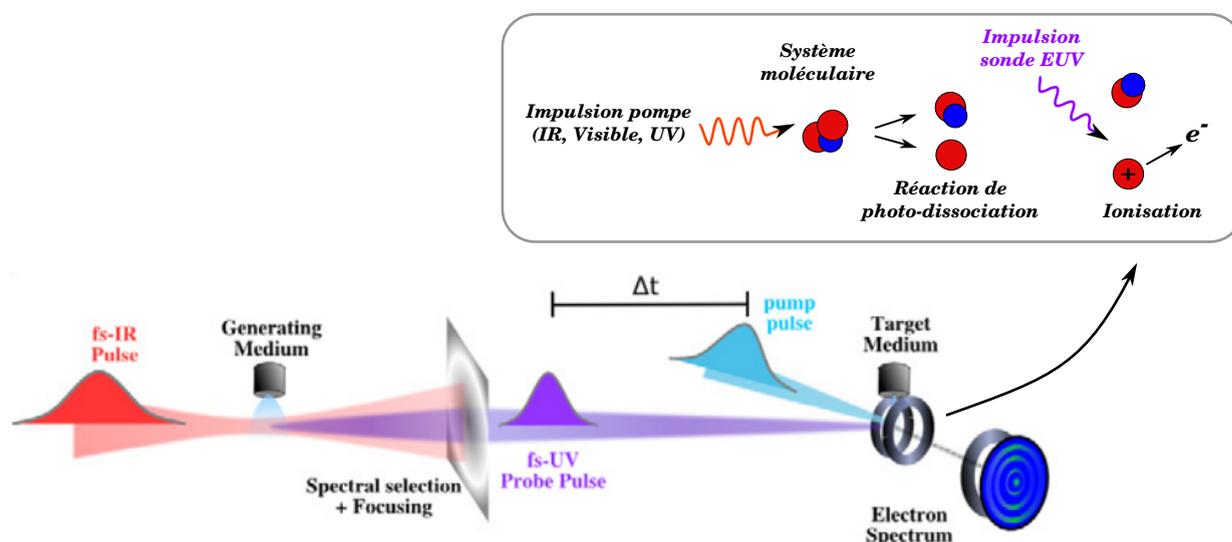


FIGURE 1.15 – Schéma illustrant le principe de l’approche “*Spectroscopie EUV femtoseconde*”. (Figure adaptée du projet HarMoDyn.)

les spectromètres qui sont utilisés en femtochimie sont des spectromètres de type “*Imageur de Vecteur Vitesse*” [Eppink 97], qui permettent de détecter les électrons ou les ions, ainsi que les caractéristiques d’émission des espèces : énergie et angle (autrement dit le vecteur vitesse d’émission, d’où le nom de l’appareil). A partir de ces grandeurs, on est alors en mesure d’effectuer un bilan énergétique concernant les divers produits de la réaction et de remonter à l’évolution des différentes voies réactionnelles. Ce type d’approche a été nommée par l’équipe *Harmoniques et application* du CELIA : “*Spectroscopie EUV femtoseconde*”. Un schéma illustrant le principe expérimental est représenté figure 1.15.

1.5 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental permettant de réaliser les deux types d’approche est constitué, en plus du montage optique de base, nécessaire aux études pompe-sonde classiques, de plusieurs éléments distincts :

1. une source laser femtoseconde,
2. une chambre de génération, dans laquelle le rayonnement harmonique est produit,
3. une chambre de détection, permettant de caractériser le rayonnement harmonique (en spectre et en amplitude) et de sélectionner si besoin une harmonique du spectre,
4. une chambre de focalisation du rayonnement harmonique vers le spectromètre analyseur d’ions et d’électrons,
5. le spectromètre de détection d’ions et d’électrons.

Dans le cas des études de type *ENLOS* (première approche décrite), seuls les trois premiers éléments sont nécessaires, étant donné que la caractérisation du rayonnement harmonique suffit pour la réalisation des expériences. La chambre de focalisation ainsi que le spectromètre de masse sont donc des éléments propres à la seconde approche (*Spectroscopie EUV femtoseconde*), mais qui peuvent toutefois servir également à la caractérisation

temporelle du train d'impulsions attosecondes [Muller 02], ou bien être réutilisés dans un futur pour d'autres thématiques du domaine, comme la physique attoseconde, par exemple [Huismans 11, Cao 12]. Ces différents éléments sont décrits en détails dans les paragraphes suivants. Un schéma du dispositif expérimental est représenté figure 1.16.

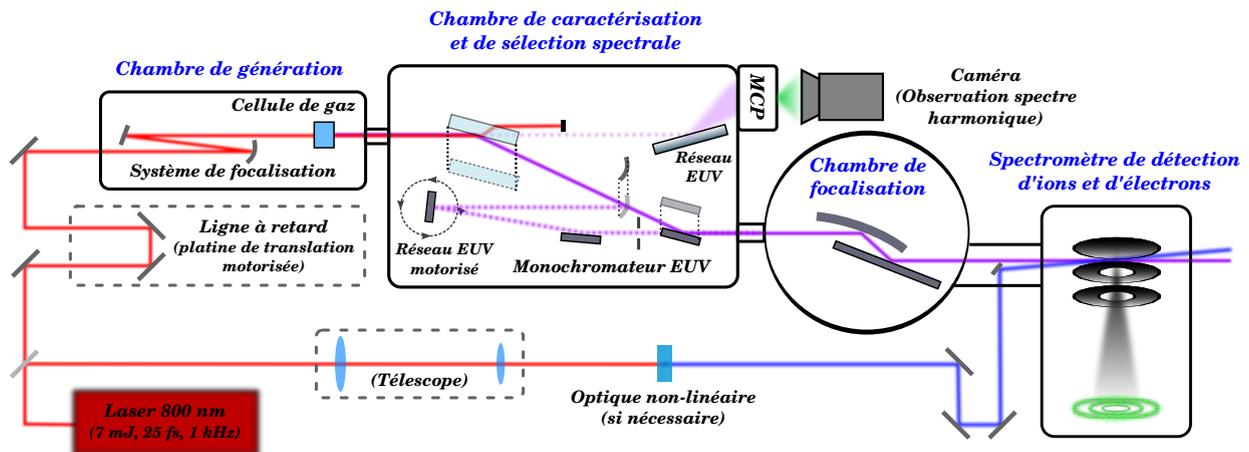


FIGURE 1.16 – Schéma général du dispositif expérimental, permettant de réaliser les deux types d'approches mentionnées. Pour ne pas compliquer d'avantage la figure, le montage optique, en amont de la génération d'harmoniques, a été extrêmement simplifié. Des schémas plus détaillés seront donnés dans la suite lors des études *ENLOS* et de *Spectroscopie EUV femtoseconde*.

1.5.1 La source laser femtoseconde

La source laser utilisée durant toutes ces expériences est le laser *Aurore* du CELIA, fonctionnant à un taux de répétition de 1 kHz et délivrant des impulsions centrées autour de 800 nm. Actuellement, ce laser délivre des impulsions de 25 fs de durée et d'énergie de 2×7 mJ, réparties sur deux salles d'expériences. Un schéma succinct du laser est donné figure 1.17. Le laser fonctionne suivant la technique d'amplification à dérive de fréquence [Strikland 85]. Les impulsions en sortie d'oscillateur Titane-Saphir sont étirées avant d'être amplifiées, tout d'abord dans un amplificateur régénératif, puis au sein d'un amplificateur cryogéné à quatre passages, à l'aide de quatre lasers de pompe Nd :YLF (30 W). Les impulsions sont alors propagées de manière étirée jusqu'aux salles d'expériences, afin d'éviter les effets non-linéaires dans l'air, qui pourraient allonger la durée de ces dernières. La recompression des impulsions se fait finalement en salle d'expérience, juste avant l'utilisation du faisceau.

En plus du fonctionnement classique d'une chaîne laser CPA, le laser dispose d'une boucle de rétroaction *Dazzler-Wizzler*, permettant de compenser au mieux les termes de phase non-linéaire acquis lors de la propagation du faisceau à travers les différents éléments de la chaîne laser. Un système d'asservissement du pointé laser (barycentre du faisceau), permettant de corriger les instabilités du faisceau dans l'espace a également été mis en place au cours de la période de cette thèse.

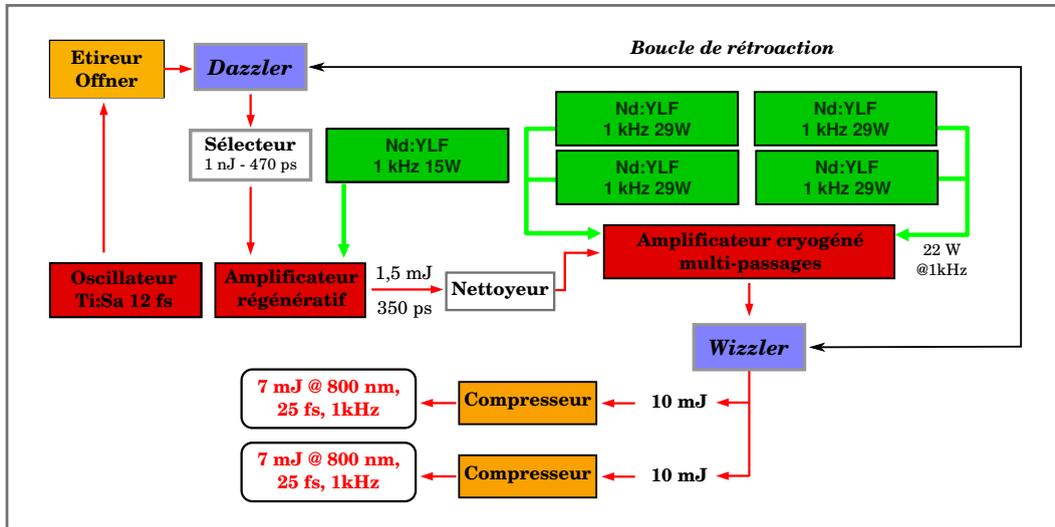


FIGURE 1.17 – Diagramme représentatif de la chaîne laser *Aurore* du CELIA, durant la période de déroulement de cette thèse.

1.5.2 Génération du rayonnement harmonique

La génération du rayonnement harmonique nécessite un dispositif de focalisation du faisceau fondamental (faisceau infrarouge), un milieu de génération (gazeux dans notre cas) et une chambre à vide¹⁰. En fonction du type d'expériences que nous avons réalisées, le dispositif de génération a été modifié, de façon à optimiser au mieux les conditions expérimentales.

Système de focalisation

Aussi simple que cela puisse paraître, la focalisation du faisceau fondamental constitue pourtant un aspect crucial de la génération d'harmoniques. En effet, comme nous l'avons mentionné dans la section s'intéressant aux effets macroscopiques du phénomène, les conditions d'accord de phase dépendent fortement de la manière dont le faisceau fondamental est focalisé. Ainsi, pour une conversion harmonique optimale, il est préférable d'utiliser de longues focales. Pour les études de type *ENLOS*, le nombre de photons harmoniques n'est pas une limitation en soi et nous avons utilisé des distances de focalisation relativement courtes (inférieures à 50 cm), par question de commodité au niveau de l'encombrement du dispositif. En revanche, pour la *spectroscopie EUV femtoseconde*, où nous cherchons à utiliser le faisceau harmonique comme une source de photons, la mauvaise efficacité harmonique représente une certaine limitation et il est important de maximiser le flux de photons harmoniques. Pour cela, nous avons utilisé des distances de focalisation allant jusqu'au mètre¹¹. D'autre part, la position du foyer laser par rapport au milieu d'interaction représente aussi un aspect critique, qui se doit d'être optimisé. Le montage expérimental

10. Le rayonnement harmonique ne se propageant pas dans l'air (en raison de la réabsorption), l'interaction du faisceau fondamental avec le milieu gazeux doit se faire sous vide.

11. Pour des raisons d'encombrement au niveau des autres éléments du montage expérimental, nous n'avons pas pu utiliser des distances de focalisation plus élevées.

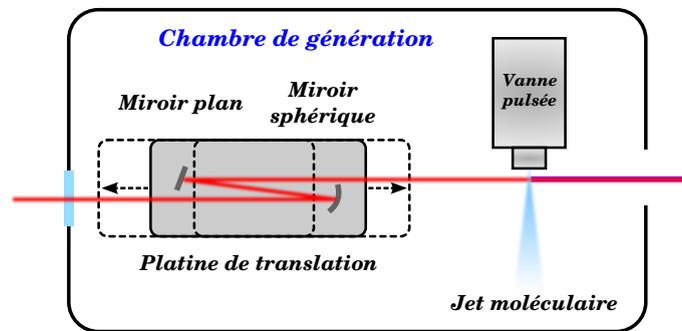


FIGURE 1.18 – Schéma du système de focalisation sous vide servant à générer le rayonnement harmonique.

doit donc être pourvu d'un système de positionnement du foyer optique par rapport au milieu gazeux (ou inversement). Nous réalisons cela en plaçant le système de focalisation sur une translation dont l'axe principal coïncide avec la direction de propagation du faisceau.

Un autre aspect important à prendre en compte se situe également au niveau des aberrations (géométriques et chromatiques) introduites par la focalisation. Effectivement, dû à leur bande spectrale relativement large (50 nm à mi-hauteur), les impulsions sont facilement sensibles à l'aberration chromatique, qui a pour effet de répartir l'énergie du foyer sur une certaine distance le long de l'axe de propagation, réduisant d'une part l'éclairement et d'autre part, pouvant être néfaste pour la construction géométrique de l'accord de phase. Afin de s'affranchir de cet inconvénient, nous avons utilisé un système de focalisation composé d'un miroir sphérique ainsi que d'un miroir plan de repli (cf figure 1.18). Le dispositif est tel que l'incidence du faisceau sur le miroir sphérique est proche de la normale à ce dernier ($2,5^\circ$), de façon à limiter l'astigmatisme. En plus d'être achromatique, ce type de système possède l'avantage de ne pas traverser de matériau, et donc de limiter les effets non-linéaires. Enfin, toujours dans le but d'éviter l'élargissement temporel des impulsions par effet non-linéaire, le système de focalisation peut être placé sous vide, ce qui permet de ne pas traverser avec une trop forte intensité le hublot d'entrée de la chambre à vide. Pour les deux types d'approches, nous avons cherché à travailler tant que possible avec ce type de montage, de manière à optimiser au mieux les conditions de génération (durée du train d'impulsions harmoniques et flux de photons).

Milieu de génération

Il existe différents moyens pour créer un milieu d'interaction au sein d'une chambre à vide. Ceux qui sont les plus couramment utilisés sont les cellules de gaz ou les jets pulvés. Mais on peut également trouver d'autres solutions, comme les capillaires, les cellules pulvérisées ou encore les jets effusifs. Durant ces travaux de thèse, nous avons essentiellement utilisé les deux premières méthodes : les cellules de gaz et les jets pulvés. Dans le premier cas, on remplit une cellule du gaz de génération, par l'intermédiaire d'un orifice sur le côté, puis on perce les parois de la cellule (fines plaques métalliques) à l'aide du laser. Cela permet d'avoir un taux de fuite minimal du gaz de génération dans la chambre à vide, tout en utilisant des pressions relativement élevées (jusqu'à une centaine de mbar si nécessaire). De plus, contrairement à un jet moléculaire où la dimension du milieu est limitée au diamètre

du jet en sortie de buse,¹² le milieu de génération peut être aussi long que voulu, en choisissant une longueur de cellule adaptée. Ce type de système est très simple mécaniquement et peut se confectionner sur place lorsque l'on dispose d'un atelier de mécanique.

En ce qui concerne l'utilisation d'un jet moléculaire pulsé, cela permet de disposer de milieux de génération extrêmement denses et fins, tout en réduisant de manière considérable la pression résiduelle dans la chambre de génération, puisque la buse par laquelle s'échappe le gaz ne s'ouvre que pendant un temps très restreint, synchronisé avec l'impulsion laser. De plus, lorsque le gaz de génération est onéreux (cas du krypton ou du xénon), cela permet de réaliser des économies. En revanche, ce type de dispositif est plus complexe qu'une simple cellule continue, et nécessite des boîtiers électroniques pour contrôler le jet, qui possèdent parfois un coût non négligeable. Par ailleurs, les jets pulsés permettent d'obtenir des températures rotationnelles plus basses que les cellules continues, grâce à la détente qui a lieu lors de l'expansion. Cette particularité est à prendre en considération lorsque l'on cherche à réaliser des études de type *ENLOS*, où le milieu générateur constitue directement le système d'intérêt scientifique.

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé pour la génération d'harmoniques deux types de jets pulsés : un jet *Even-Lavie*, et une "*General valve*". Le premier possède l'avantage d'être extrêmement dense, peu divergent, et libère le gaz dans un état rotationnel peu excité. De plus, le jet peut être pulsé jusqu'à 1 kHz, ce qui représente un avantage considérable comparé à d'autres jets. Enfin, ce jet est compatible avec des espèces corrosives (comme le NO₂). Le jet *Even-Lavie* est très performant mais souffre cependant d'un gros inconvénient, puisqu'il nécessite des pressions en amont de buse qui soient supérieures à 10 bars. Or, certains gaz (dont le NO₂) ont une pression de vapeur saturante inférieure à ces 10 bars, ce qui limite leur utilisation pure en phase gazeuse. Le second jet (*General valve*) est nettement moins sophistiqué (200 Hz), mais permet néanmoins d'être utilisé avec des pressions plus faibles en amont de buse. D'autre part, le jet est plus robuste d'utilisation et moins "capricieux" à faire fonctionner. En conclusion, pour les expériences de type *ENLOS*, nous avons, sauf cas exceptionnels, utilisé comme milieu de génération un jet pulsé (généralement la vanne *Even-Lavie*), car cela nous permettait de préparer le milieu d'étude dans un état plus propice aux observations souhaitées. En revanche, pour les expériences de *Spectroscopie EUV femtoseconde*, nous avons utilisé une cellule, qui nous a laissé plus de marge de manœuvre dans l'optimisation du flux de photons *EUV*.

1.5.3 Caractérisation du spectre et sélection spectrale

Caractérisation spectrale

La caractérisation du spectre harmonique se fait à l'aide d'un réseau *EUV* sphérique à pas variable (1200 traits par mm en moyenne), placé sur l'axe de génération en in-

12. Dans le cas d'un jet moléculaire, on s'arrange pour que la zone d'interaction soit située juste en sortie de buse, de façon à maximiser la densité d'émetteurs.

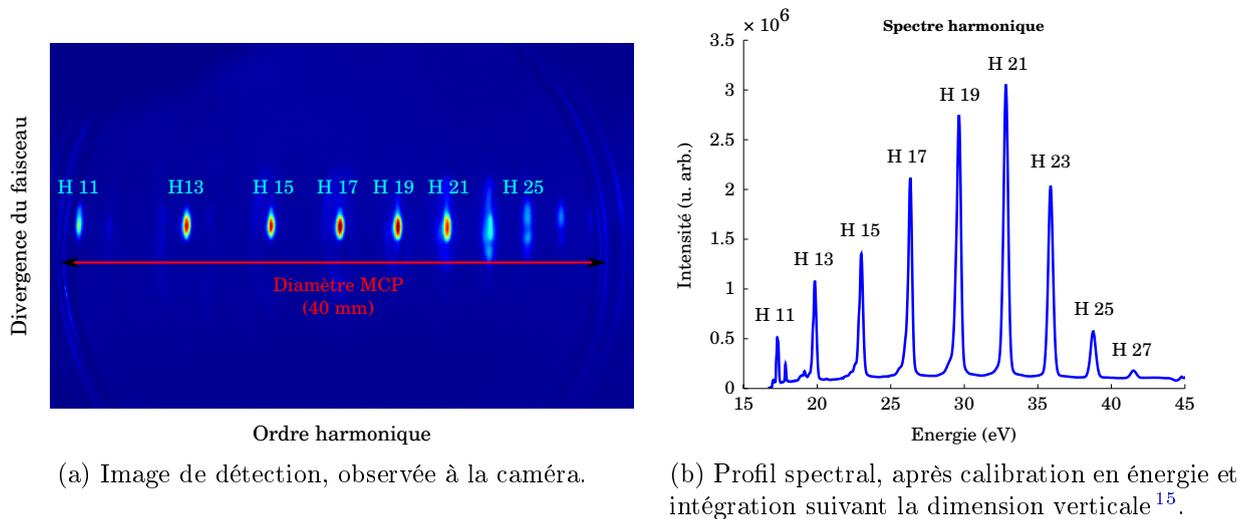


FIGURE 1.19 – Spectre harmonique généré à 800 nm dans de l'argon.

cidence quasi rasante (87°)¹³ et qui va disperser le spectre harmonique sur un détecteur bi-dimensionnel, sensible aux photons *EUV* (galettes de micro-canaux, couplées à un écran de phosphore). Ainsi, dans la dimension de l'espace où se fait la dispersion, on image le spectre harmonique, en plaçant le détecteur dans le plan où se fait l'image, alors que dans la dimension verticale, on observe la divergence spatiale du faisceau harmonique¹⁴.

Le système de détection utilisé est constitué de galettes de micro-canaux, couplées à un écran de phosphore. La surface de détection du système galettes écran de phosphore est en forme de disque, dont le diamètre est de 40 mm. En appliquant une certaine tension aux bornes des galettes et de l'écran de phosphore, on obtient une réponse au rayonnement harmonique, dépendant du nombre de photons incidents ainsi que des tensions d'accélération utilisées. L'observation du spectre harmonique sur l'écran de phosphore se fait ensuite à l'aide d'une caméra CCD (12 bits et refroidie), reliée à un système d'acquisition. On est donc capable d'observer l'intensité arbitraire de chaque harmonique imagée, ainsi que leur profil spatial. Afin de ne pas endommager les galettes, l'ordre zéro du réseau est bloqué, de façon à ne pas envoyer sur ces dernières le rayonnement infrarouge. La figure 1.19 montre une image enregistrée sur la caméra d'un spectre harmonique généré à 800 nm dans de l'argon, ainsi que son profil spectral. Dans cette situation, le réseau a été réglé pour imager les harmoniques à partir de l'harmonique 11. Aussi, autour de ces longueurs d'onde, on remarque qu'avec la surface de détection dont nous disposons, il n'est possible d'observer qu'une dizaine d'harmoniques.

13. Le taux de réflexion d'un rayonnement *EUV* est assez faible, de manière générale. L'angle d'incidence élevé permet de réfléchir les harmoniques en conservant un taux de réflexion relativement bon.

14. En raison de l'angle d'incidence élevé, l'astigmatisme introduit par le réseau est important et l'image des harmoniques dans la direction verticale peut être considérée à l'infini, ce qui signifie que le réseau se comporte dans cette direction comme un miroir plan.

15. La renormalisation en intensité par le jacobien de la transformation *longueurs d'onde en énergies* n'a pas été appliquée ici.

Sélection spectrale

Dans une situation où l'on souhaite utiliser le rayonnement harmonique en tant que source de photons, il peut s'avérer utile de sélectionner une seule harmonique du spectre, et de disposer ainsi d'une source de photons accordable dans le domaine *EUV*. Pour cela, il suffit d'utiliser un réseau *EUV* qui disperse dans une direction les différentes harmoniques du spectre, et de placer une fente après celui-ci, de façon à ne sélectionner que l'harmonique désirée. On obtient alors un monochromateur *EUV*. En positionnant le réseau sur une platine de rotation motorisée, on est capable de varier l'angle d'incidence du faisceau *EUV* sur ce dernier, et de ne faire passer à travers la fente que l'harmonique d'intérêt. Le principe est simple, mais le problème reste relativement compliqué à mettre en œuvre dans le domaine *EUV* si l'on souhaite à la fois conserver une durée d'impulsion courte et un flux de photons correct. En effet, en raison du mauvais taux de réflexion des optiques dans ce domaine, on travaille généralement en incidence rasante pour maximiser le flux de photons. Cependant, travailler ainsi oblige à éclairer une large portion des optiques, dont le réseau permettant la dispersion. Or, l'illumination d'un grand nombre de traits du réseau par l'impulsion a pour effet d'élargir temporellement cette dernière. Cet effet est dû à la différence de marche optique introduite par chaque trait du réseau. Cette différence de marche induit un retard par traits illuminés de $\delta t = \frac{\lambda}{c}$, avec λ la longueur d'onde du rayonnement réfléchi et c la vitesse de la lumière dans le vide. Il est donc impossible de placer le réseau en incidence rasante. De plus, le faisceau harmonique doit être de dimension très restreinte sur celui-ci, de façon à n'éclairer qu'un nombre réduit de traits. Pour cela, la solution qui a été adoptée consiste à focaliser le faisceau harmonique non loin du réseau, de manière à éclairer un nombre de traits le plus faible possible ; la limite se situant au niveau du seuil de dommage du réseau. Cette technique permet de conserver une durée d'impulsion correcte (élargissement inférieur à 20 fs ; cf thèse [H. Ruf]) mais sacrifie une partie du flux harmonique. En effet, en plus du réseau placé en faible incidence (entre 6° et 8°), il faut utiliser un système de focalisation qui ne peut être une lentille et qui va donc nécessiter une réflexion en plus. Afin d'éviter l'introduction d'aberrations, le système de focalisation (miroir sphérique) se retrouve lui aussi placé à faible degré d'incidence, réduisant par là la réflexion du faisceau harmonique.

Ce type de monochromateur permet de sélectionner les différentes harmoniques du spectre avec un pouvoir de résolution d'environ 0,5 nm en moyenne (0,7 pour l'harmonique 7 et 0,3 pour l'harmonique 17) et un taux de transmission variant entre 0,5 % et 1,5 %, en fonction de l'ordre harmonique. Les caractéristiques affichées ne sont pas parmi les plus performantes du domaine mais en revanche, le coût de mise en place du dispositif reste très bon marché (environ 600 € pour le réseau du monochromateur contre 10000 à 30000 € rencontré sur le marché ou dans d'autres laboratoires [Frassetto 09, Ito 10]). Une description plus détaillée du dispositif existe dans le manuscrit de thèse de H. Ruf, qui a conçu le dispositif du monochromateur durant une partie de sa thèse.

Description des différentes configurations au sein de la chambre principale

Le dispositif expérimental permet diverses configurations, en fonction de l'étude envisagée. Après génération, le faisceau passe à travers un iris, afin d'éliminer une première partie de l'infrarouge (plus divergent que les harmoniques). En sortie d'iris, le reste du

faisceau entre alors dans l'enceinte principale où se font entre autres la détection ainsi que la sélection spectrale. Dans la configuration la plus simple, le rayonnement est directement réfléchi sur le réseau de caractérisation spectrale, qui disperse les harmoniques sur les galettes de micro-canaux. Cette configuration est utilisée pour les études de type *ENLOS* (cf figure 1.21a).

Dans une seconde configuration, une lame de silice au traitement antireflet à 800 nm peut être translattée devant le faisceau, et le réfléchir vers une seconde lame identique, de telle façon que le faisceau harmonique soit redirigé vers la chambre de focalisation. L'angle d'incidence du faisceau sur ces lames est de l'ordre de 80° , et les taux de réflexion du système sont alors estimés à 50 % pour l'*EUV* et à 10 % pour l'infrarouge. Cette configuration permet d'utiliser le faisceau harmonique entier (toutes les harmoniques du spectre) pour les études de "*spectroscopie EUV femtoseconde*" (cf figure 1.21b).

Enfin, dans une dernière configuration, le rayonnement harmonique est renvoyé vers le réseau du monochromateur à l'aide d'un miroir sphérique amovible, s'intercalant entre les deux lames de silice. Ce miroir est monté sur la même translation que la seconde lame en silice. Aussi, lorsque ce dernier est en place, la lame de silice est hors axe et le faisceau est réfléchi en sortie de monochromateur vers la chambre de focalisation (cf figure 1.21c).

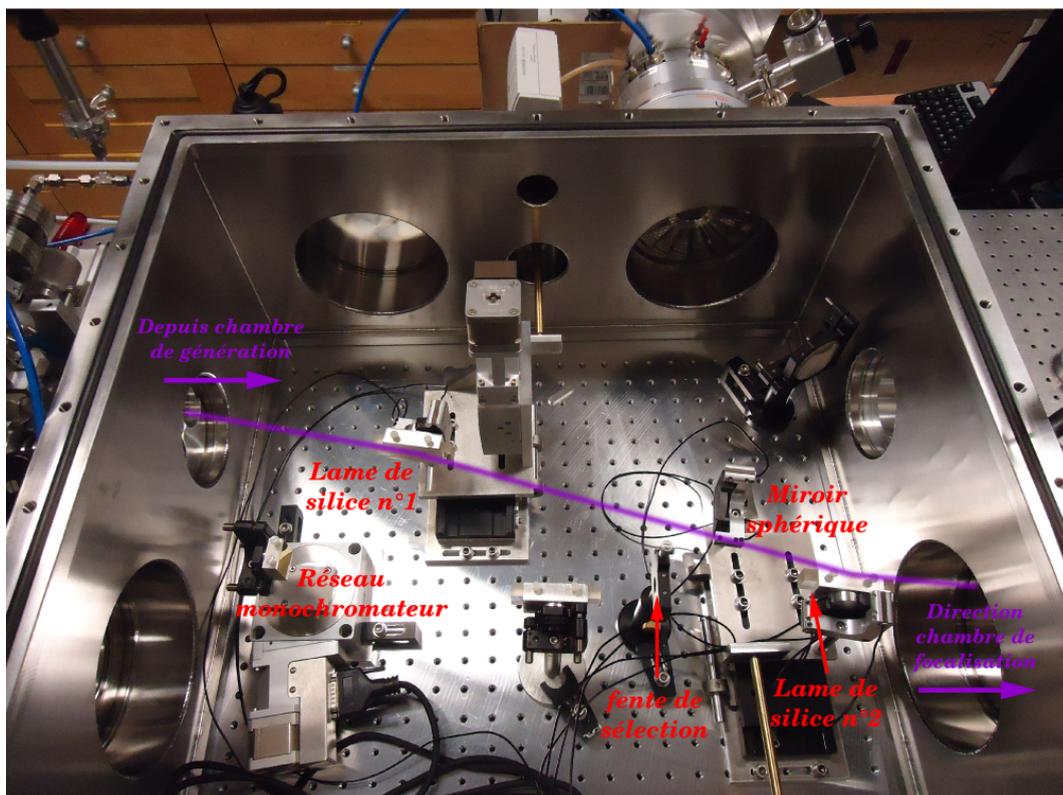
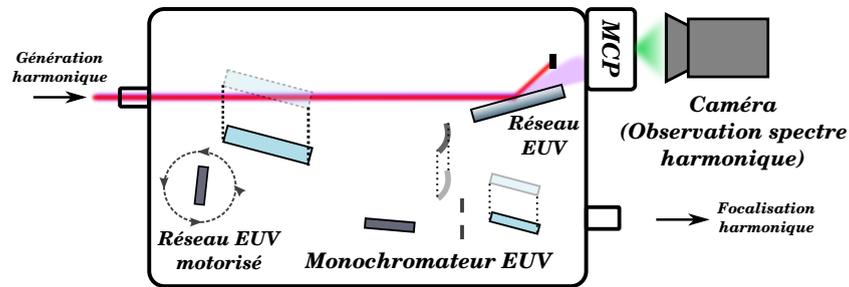
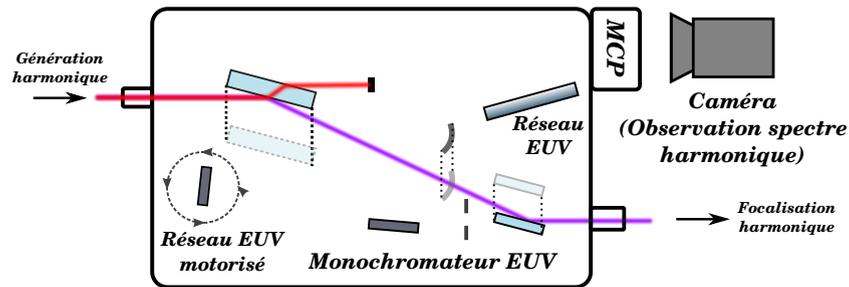


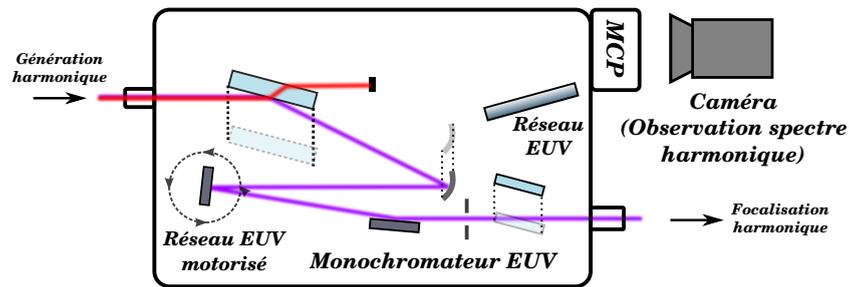
FIGURE 1.20 – Photographie de la chambre principale, dans la configuration de renvoi du spectre harmonique entier vers la chambre de focalisation (configuration figure 1.21b). On notera qu'un simple miroir remplace le réseau de caractérisation spectrale qui n'est pas encore positionné (à droite de l'image, vers le haut).



(a) Configuration permettant la caractérisation du spectre harmonique. Les harmoniques sont observées directement sur la caméra.



(b) Configuration permettant de renvoyer le rayonnement harmonique entier vers la chambre de focalisation.



(c) Configuration permettant de sélectionner une harmonique du spectre et de la renvoyer vers la chambre de focalisation.

FIGURE 1.21 – Les différentes configurations de la chambre de caractérisation harmonique et de sélection spectrale.

1.5.4 Focalisation du rayonnement

Lorsque que l'on cherche à réutiliser le rayonnement harmonique en tant que source de photons, il peut être intéressant de focaliser ce dernier au sein du système que l'on cherche à étudier, soit pour maximiser l'éclairement laser, soit pour réduire la dimension de la zone d'interaction. Comme nous l'avons mentionné auparavant, les seuls systèmes de focalisation utilisables avec un rayonnement *EUV* sont les optiques fonctionnant par réflexion. Afin de minimiser les pertes de photons *EUV* lors de la réflexion, le miroir de focalisation doit être positionné pour que l'incidence du rayonnement harmonique sur ce dernier soit quasiment rasante. Or, une telle incidence implique forcément un astigmatisme important au niveau du foyer harmonique, et la focalisation du rayonnement n'est pas optimale. Une façon de contourner ce problème consiste à utiliser un miroir torique. Dans ce cas, l'astigmatisme

peut être corrigé en choisissant de manière judicieuse le rayon de courbure de la surface sur laquelle l'incidence est élevée (plan tangentiel). Les relations de conjugaison donnant la position du foyer en fonction des rayons de courbure d'un miroir torique sont données par :

$$\frac{1}{SA'_{sag}} - \frac{1}{SA} = -\frac{2 \cos(i)}{R_{sag}} \quad (1.35)$$

$$\frac{1}{SA'_{tan}} - \frac{1}{SA} = -\frac{2}{R_{tan} \times \cos(i)} \quad (1.36)$$

avec S le sommet du miroir torique, A la position de l'objet par rapport au miroir, $A'_{sag/tan}$ la position de l'image par le miroir, respectivement dans le plan sagittal et tangentiel, $R_{sag/tan}$ les rayons de courbures dans les deux plans, et i l'angle d'incidence du faisceau sur le miroir. Conformément aux équations (1.35) et (1.36), l'angle d'incidence pour lequel la position des images *sagittale* et *tangentielle* coïncide, est donné par :

$$\cos^2(i) = \frac{R_{sag}}{R_{tan}} \quad (1.37)$$

et la distance focale du miroir vaut alors :

$$f = \frac{R_{sag}}{2 \cos(i)} = \frac{R_{tan} \times \cos(i)}{2} \quad (1.38)$$

Les rayons de courbure qui caractérisent le miroir sont finalement déterminés par la distance de focalisation désirée, ainsi que l'angle d'incidence imposé. Dans notre situation, le choix de la distance de focalisation n'est pas anodin. Celle-ci doit être relativement courte pour permettre une focalisation la plus prononcée possible (cf chapitre 3), mais doit tout de même laisser suffisamment de place pour insérer par la suite le spectromètre de détection d'ions et d'électrons. Nous avons donc trouvé un compromis expérimental en fixant cette distance à 50 cm. Avec un angle d'incidence de 85° , les rayons de courbure du miroir torique sont alors de $-11,474$ m pour le rayon tangentiel et de $-8,7$ cm pour le rayon sagittal.

Les miroirs toriques possèdent l'avantage de pouvoir supprimer l'astigmatisme introduit par un angle d'incidence important. Cependant, ils sont conçus pour fonctionner selon un angle d'incidence bien particulier. Aussi, si l'incidence du faisceau s'écarte légèrement de la valeur théorique, on voit apparaître très rapidement des aberrations géométriques comme de la *coma*, de la *distorsion* ou de l'astigmatisme [Kazamias-Moucan 03, Wernet 11]. Cette grande sensibilité à l'incidence du faisceau rend les réglages d'un miroir torique assez délicats. Pour un alignement optimum du miroir, nous avons fixé la monture de ce dernier (permettant déjà un premier réglage des deux plans du miroir) sur une platine de translation verticale micrométrique, pour centrer de manière précise le faisceau sur le miroir. De plus, cette platine de translation est elle-même montée sur une platine de rotation de précision à la seconde d'angle, pour un réglage fin de l'angle d'incidence selon le plan tangentiel. Enfin, afin de faciliter l'alignement du foyer *EUV* dans le spectromètre de détection d'ions et d'électrons, nous utilisons un miroir plan, placé en incidence rasante, juste après le miroir torique. Pour plus de détails au sujet de la focalisation du faisceau harmonique, on pourra se référer à la thèse de H. Ruf, ayant estimé le waist théorique du foyer *EUV* autour de $60 \mu\text{m}$ [Ruf 12a].

1.5.5 Spectromètre de détection d'ions et d'électrons

La détection des ions et des électrons résultant de l'interaction se fait à l'aide d'un spectromètre *imageur de vecteur vitesse* (plus connu sous le sigle anglais *VMI*, pour *Velocity Map Imaging*; [Eppink 97]). Ce type de spectromètre, largement répandu dans la communauté femtochimiste, possède l'avantage de pouvoir détecter, aussi bien pour les ions que pour les électrons, les distributions angulaires et énergétiques des espèces issues de l'interaction. De plus, la détection des espèces (ions ou électrons) est quasi totale (détection sur 4π *strad*), ce qui se révèle être un atout majeur, lorsque l'on cherche à optimiser les événements d'interaction. Ici, le flux harmonique n'étant pas forcément intense, il est intéressant de prendre en compte cette considération. Ce spectromètre étant inexistant au laboratoire avant ces débuts de thèse, une partie majeure du travail de cette thèse aura consisté à développer l'instrument, de façon à ce que ce dernier soit adapté aux études envisagées en *spectroscopie EUV femtoseconde*. Le principe de fonctionnement du spectromètre est donc décrit en détails dans le chapitre 3, relatant le développement de l'appareil.

1.6 Optimisation du flux harmonique

Les expériences concernant l'approche de *Spectroscopie EUV femtoseconde* font intervenir différents processus avant la détection finale des quantités d'intérêt. En effet, l'observation d'un signal pompe-sonde résulte d'un certain nombre d'étapes, mettant en jeu l'excitation du système moléculaire par l'impulsion pompe, la photodissociation de celui-ci suite à l'excitation, la génération du rayonnement harmonique, l'ionisation des fragments de dissociation par le rayonnement harmonique, et enfin la détection de ces fragments ioniques ainsi que des électrons issus de l'interaction. Chacune de ces étapes possède un certain rendement (taux d'excitation moléculaire, taux de dissociation suite à l'excitation, efficacité de génération du rayonnement harmonique, sections efficaces d'ionisation, efficacité de détection). Aussi, le rendement total de l'expérience, aboutissant à un nombre d'événements final est extrêmement faible. Il est donc important de chercher à maximiser les quantités de départ que sont les taux de photons harmoniques, ainsi que les densités moléculaires. La densité moléculaire est imposée par le type de jet que nous utilisons, ainsi que par les paramètres géométriques du spectromètre (type de *skimmer* utilisé, distance de la buse à la zone d'interaction). En revanche, les taux de conversion harmoniques dépendent fortement du gaz utilisé, ainsi que des conditions macroscopiques de génération. Nous avons cherché ici à optimiser le flux de photons harmoniques pour faciliter par la suite les expériences envisagées.

1.6.1 Résultats concernant l'optimisation du flux harmonique

Nous présentons ici les spectres harmoniques obtenus à 800 nm dans trois gaz de génération différents (argon, krypton et acétylène), après optimisation du signal harmonique. Pour générer ces spectres, nous avons utilisé le système de focalisation décrit dans la sous-section 1.5.2, constitué d'un miroir sphérique de distance focale de 1 m, placé sous vide. La cellule de génération utilisée mesure 1 cm de long. La position du foyer de génération au niveau de la cellule de gaz ainsi que la pression de gaz au sein de cette dernière (15 mbar) ont été optimisées de façon à maximiser le signal harmonique total. L'ouverture de l'iris

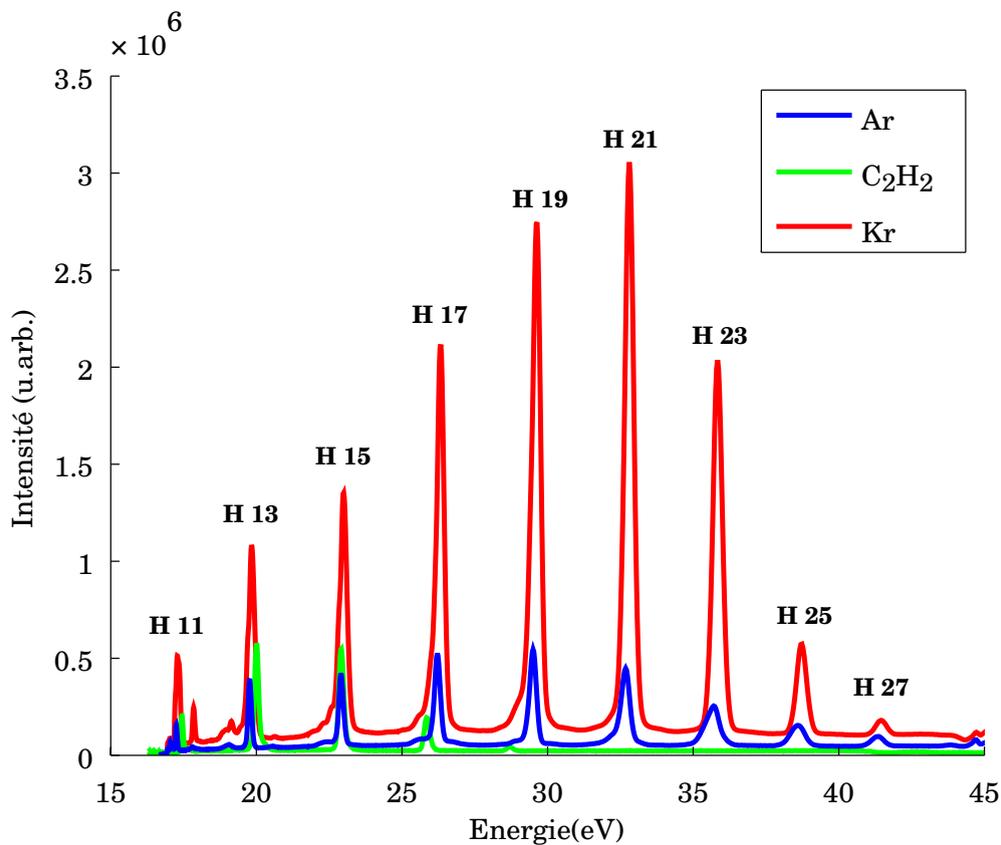


FIGURE 1.22 – Spectres harmoniques générés à 800 nm dans de l'argon (courbe bleue), du krypton (courbe rouge) et de l'acétylène (courbe verte).

placé en amont de focalisation afin de jouer sur l'éclairement de génération a été réglé de manière à maximiser le signal harmonique total, tout en conservant un mode spatial satisfaisant pour le rayonnement (harmoniques peu divergentes et non déplétées en leur centre).

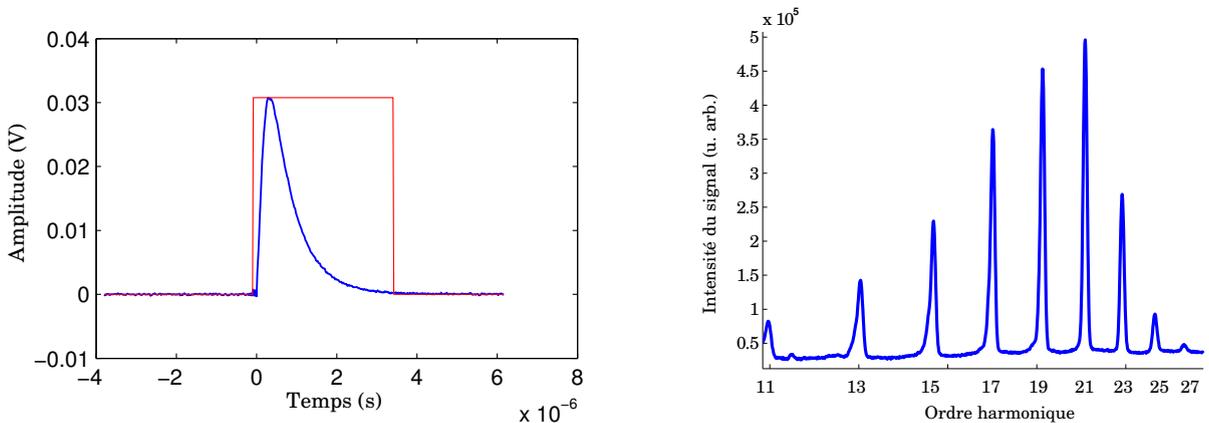
Nous remarquons tel que l'on peut s'y attendre que l'efficacité de génération est bien meilleure dans le krypton que dans l'argon. Aussi, malgré le fait que le krypton soit plus onéreux que l'argon, nous avons conservé celui-ci pour les expériences à venir. Nous avons également, par simple intérêt, généré dans de l'acétylène dont nous disposons au laboratoire en raison des expériences envisagées par la suite. Il est intéressant de constater que l'efficacité de génération de ce dernier pour les harmoniques 11 à 15 est située entre celles de l'argon et du krypton. De plus, en raison de son potentiel d'ionisation (11,4 eV) relativement faible comparé à celui de l'argon et du krypton (respectivement 15,76 et 14,0 eV), la coupure harmonique est très vite atteinte. Il est possible que ce phénomène soit aussi accentué par une photoabsorption plus importante de l'acétylène pour ces régions du spectre. Aussi, avec l'utilisation d'un filtre aluminium, coupant les énergies de photons inférieures à l'harmonique 11, il est possible de posséder un spectre constitué uniquement de quelques harmoniques, tout en conservant un taux de photons par harmonique convenable. En réduisant légèrement l'intensité de génération, on parvient même à tuer le signal d'harmonique 17. Ces considérations sont à garder à l'esprit si, dans un certain futur, on souhaite isoler quelques harmoniques du spectre aux alentours de ces énergies.

1.6.2 Mesure du nombre de photons harmoniques

Afin d'avoir une idée du nombre d'événements pompe-sonde que nous pourrions obtenir avec les expériences de *Spectroscopie EUV femtoseconde*, nous avons mesuré le flux de photons harmoniques à l'aide d'une photodiode XUV (XUV-100, *OSI Système Company*) calibrée au niveau de sa réponse (calibration du modèle et non de la photodiode elle-même). Le flux harmonique est mesuré juste avant focalisation de ce dernier vers le spectromètre VMI, c'est-à-dire après réflexion sur les deux lames de silice. Afin que l'infrarouge restant ne vienne pas perturber la mesure, nous avons utilisé un système constitué de deux filtres infrarouges (filtre *Luxel* de 167 nm et 250 nm d'épaisseur), montés chacun dans une vanne hublot, à la place de celui-ci. En utilisant un pré-amplificateur de gain $\times 5$, on mesure alors le signal amplifié de la photodiode à l'aide d'un oscilloscope (cf figure 1.23a). Connaissant la résistance R interne de l'oscilloscope (50Ω), on est en mesure de calculer la quantité N_e d'électrons fournie par la photodiode dans un intervalle de temps Δt . Cette quantité s'écrit :

$$N_e = \frac{U \Delta t}{T_f R q_e} \quad (1.39)$$

avec U la tension mesurée par l'oscilloscope, q_e la charge élémentaire et $T_f = 10 \%$ la transmission totale des deux filtres aluminium, mesurée dans d'autres circonstances. La courbe de calibration de la photodiode (figure 1.24) donne l'efficacité quantique du capteur (en électrons par photon) en fonction de l'énergie des photons incidents. A partir de cette efficacité, on est donc en mesure de remonter au nombre de photons incidents. On observe pour les énergies qui nous intéressent (entre 15 et 40 eV) que l'efficacité de la photodiode n'est pas bien définie (points expérimentaux non alignés avec la droite de calibration). Aussi, cette dernière varie entre 2 et 8 électrons par photon incident. Nous avons donc pris pour la mesure une efficacité moyenne de 5 électrons par photon, ce qui sous-estime légèrement le flux de photons pour les basses harmoniques (ordres 11, 13 et 15), et qui le maximise pour les hautes harmoniques (ordres 23 à 27). Finalement, le nombre total de



(a) Signal XUV de photodiode obtenu sur oscilloscope après pré-amplification de gain 5. En intégrant le signal sur la fenêtre temporelle représentée en rouge et en divisant par le gain du pré-amplificateur, on obtient une valeur $U \Delta t = 1,4 \text{ nV.s}$.

(b) Spectre harmonique mesuré à l'aide du réseau de calibration et correspondant aux mesures de photons effectuées avec la photodiode XUV.

FIGURE 1.23

photons harmoniques détectés par la photodiode s'écrit :

$$N_{phot} = \frac{N_e}{\xi} = \frac{U \Delta t}{\xi T_f R q_e} \quad (1.40)$$

avec ξ l'efficacité quantique de la photodiode. En intégrant le signal de photodiode sur la porte temporelle représentée figure 1.23a et en prenant les valeurs mentionnées ci-dessus, on obtient alors un nombre de photons par impulsion laser égal à $3,5 \cdot 10^8$. En considérant que la perte par réflexion en incidence rasante sur les deux miroirs suivants (torique et plan) est de l'ordre de 15 % pour chacun des deux miroirs, on obtient une valeur finale pour le nombre de photons harmoniques interagissant avec le système étudié de $2,5 \cdot 10^8$ photons par impulsion. On peut également donner une estimation du nombre de photons harmoniques produits en zone de génération en prenant en compte le taux de réflexion des deux lames de silice sur lesquelles le rayonnement harmonique mesuré se réfléchit. En prenant un taux de réflexion estimé à 50 % pour l'ensemble des deux lames, on remonte alors à un nombre de $7 \cdot 10^8$ photons harmoniques générés par impulsion. D'autre part, à partir du poids relatif de chaque harmonique dans le spectre, nous pouvons donner une estimation du nombre de photons pour chaque harmonique. Le tableau 1.2 donne pour chaque harmonique du spectre 1.23b leur poids relatif, ainsi que le nombre de photons.

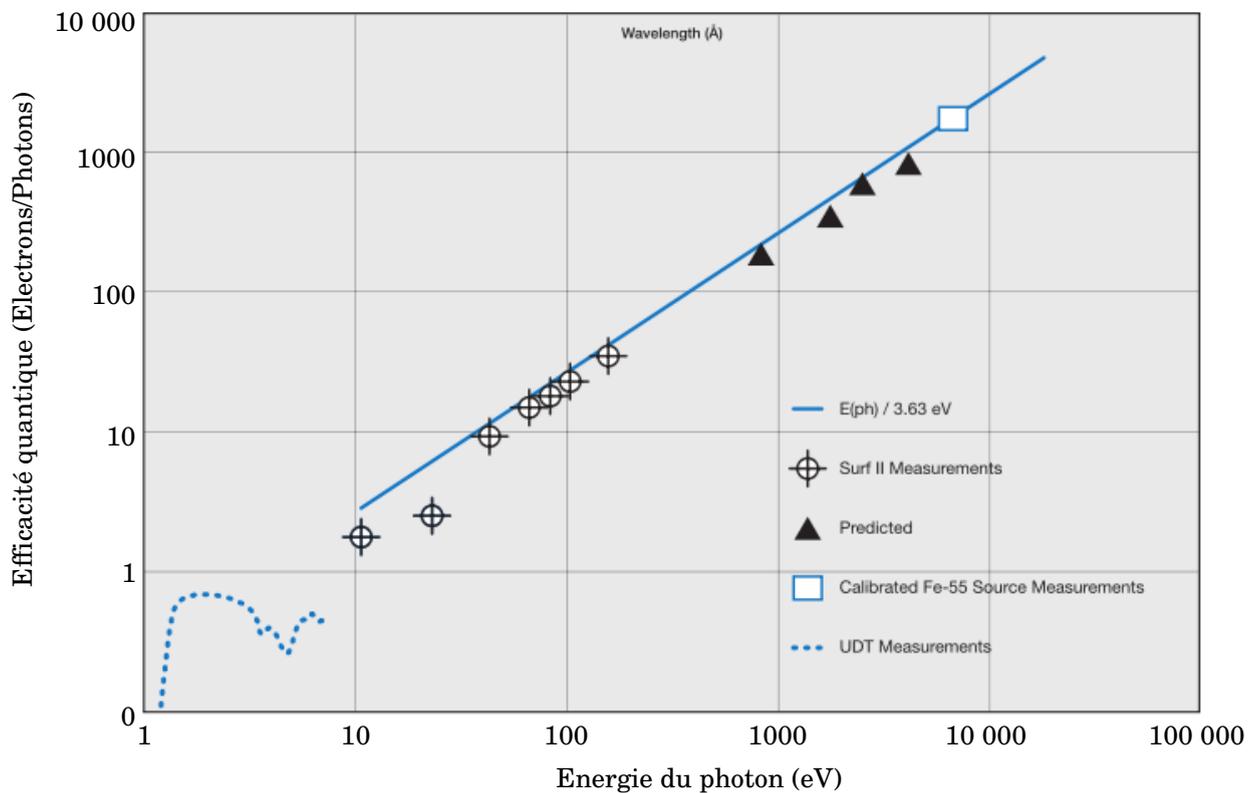


FIGURE 1.24 – Courbe de calibration de la photodiode XUV-100 de chez *OSI Système Company*. Les axes sont gradués en échelle logarithmique.

Ordre harmonique	11	13	15	17	19	21	23	25	27
Poids relatif (en % du signal harmonique total)	4,6	8,9	13,2	18,1	21,3	20,9	10,1	2,5	0,4
Nombre de photons par impulsion en zone de génération ($\times 1.10^8$)	0,3	0,6	0,9	1,3	1,5	1,5	0,7	0,2	0,03
Nombre de photons par impulsion en zone d'interaction ($\times 1.10^8$)	0,1	0,2	0,3	0,45	0,5	0,5	0,25	0,06	0,01

TABLE 1.2 – Estimation du nombre de photons par harmoniques (et par impulsion) en zone de génération ainsi qu'en zone d'interaction.

1.6.3 Estimation du nombre d'événements pompe-sonde

Une estimation du nombre d'événements pompe-sonde peut être donnée à partir de la mesure de notre flux de photons harmoniques. Considérons par exemple une réaction de photodissociation d'un corps A à 266 nm, aboutissant aux fragments atomiques/moléculaires B et C. Soit N_{266} le nombre de photons présents dans l'impulsion pompe à 266 nm, N_{EUV} le nombre de photons harmoniques par impulsion, σ_A la section efficace d'absorption du corps A à 266 nm, σ_B la section efficace d'ionisation du corps B et η la probabilité de dissociation de A en B + C. En considérant une longueur d'interaction L et une densité moléculaire ρ_A , le nombre N_B de fragments B formés s'écrit alors :

$$N_B = \rho_A \times L \times \sigma_A \times \eta \times N_{266} \quad (1.41)$$

On arrive finalement à l'expression du nombre N_{ps} d'événements pompe-sonde correspondant au nombre de fragments B ionisés :

$$N_{ps} = \frac{N_B}{V} \times L \times \sigma_B \times N_{EUV} \quad (1.42)$$

En prélevant 1 mJ de faisceau à 800 nm, on parvient facilement avec l'optique non-linéaire à obtenir 10 μ J par impulsion à 266 nm, ce qui correspond à $1,3.10^{13}$ photons. Nous choisissons des sections efficaces d'absorption et d'ionisation de l'ordre de 1 Mb (10^{-18} cm²) pour les énergies de photons considérées. Ces valeurs sont dans la limite basse des valeurs que l'on peut trouver dans la pratique. Par exemple, la section efficace d'absorption de l'argon à 25 eV est de l'ordre de 30 Mb [Chan 92], alors que celle de l'hydrogène n'est que de quelques Mb dans les mêmes régions d'absorption, et celle de CH₃I à 266 nm de 1 Mb [Rattigan 97]. En ce qui concerne la densité de molécules parents en zone d'interaction, nous pouvons nous baser sur les données fournies par U. Even *et al*, qui ont développé le type de vanne que nous utilisons (vanne Even-Lavie). Les simulations qu'ils ont réalisées stipulent des densités moléculaires de $2,5.10^{18}$ molécules/cm³ à 20 cm de la buse (conique 40° ; 30 bars d'hélium en amont de buse). En prenant un taux de transmission de quelques % pour l'écorceur de jet (*skimmer*), la densité moléculaire est alors réduite à 10^{16} molécules/cm³. Si nous diluons le gaz d'intérêt dans un gaz porteur en réalisant un mélange à quelques %, la densité de molécules parents n'est plus que 10^{14} molécules/cm³. En considérant des distances de focalisation de 50 cm, le *waist* du faisceau pompe à 266 nm mesure 85 μ m et

le paramètre confocal est supérieur aux dimensions du jet moléculaire. Il en est de même pour celui du faisceau harmonique. Nous fixons donc une longueur d'interaction de 3 mm, qui correspond aux dimensions estimées pour le jet moléculaire une dizaine de centimètres après le skimmer. Dans une situation où 100 % des molécules excitées A dissocient ($\eta = 1$), l'application numérique donne alors $4 \cdot 10^8$ fragments B par impulsion, ce qui donne au final 430 événements pompe-sonde. Si l'on prend en compte, l'efficacité de détection liée aux galettes de micro-canaux, l'écran de phosphore ainsi que la caméra, que l'on peut estimer autour de 25 %, cela implique une centaine d'événements détectés par impulsion. Avec un taux de répétition laser de 1 kHz, ce nombre d'événements détectés est tout à fait convenable pour obtenir des images exploitables après intégration sur une minute. Les expériences de spectroscopie EUV résolue temporellement à l'échelle femtoseconde sont donc a priori envisageables et réalisables.

CHAPITRE 2

PHOTO-EXCITATION À 400 NM DE LA MOLÉCULE DE DIOXYDE D'AZOTE, SONDÉE PAR GÉNÉRATION D'HARMONIQUES D'ORDRES ÉLEVÉS

Nous avons mentionné dans le premier chapitre les avantages que présentait la génération d'harmoniques d'ordres élevés pour venir sonder la structure électronique des atomes et des molécules. Nous présentons ici une étude expérimentale sur la photo-excitation à 400 nm de la molécule de dioxyde d'azote (NO_2), où le processus de génération permet en lui-même de mesurer la relaxation électronique de la molécule, suite à l'excitation. Ce chapitre retrace donc une mise en œuvre de l'approche de type *ENLOS*, dont nous avons décrit le principe à la fin du premier chapitre. Après avoir rappelé les éléments de base concernant les dynamiques de relaxation que nous avons cherché à observer, nous présentons les résultats d'un modèle numérique, basé sur des méthodes semi-classiques à sauts de surface, et que nous utilisons par la suite comme élément d'analyse et de comparaison avec nos résultats expérimentaux, décrits dans la partie suivante. Ces mesures expérimentales montrent des oscillations du signal harmonique, en accord avec les dynamiques de relaxation de la molécule, qui se traduisent par une vibration de celle-ci ainsi que par un transfert récurrent de populations entre état fondamental et état excité. Afin d'attribuer les causes des oscillations observées sur le signal harmonique, un modèle permettant de décrire l'émission du champ harmonique a été établi. En analysant les modulations temporelles du champ harmonique calculé pour différentes situations au niveau des processus de relaxation de la molécule, nous parvenons alors à remonter aux origines physiques des modulations observées au niveau du signal harmonique expérimental.

2.1 Introduction

2.1.1 Motivations

La molécule de dioxyde d'azote (NO_2) est une molécule qui a été étudiée de manière intensive durant ces dernières décennies, aussi bien pour son aspect fondamental extrêmement riche pour la physique moléculaire que pour sa nature oxydante jouant un rôle important dans la chimie de la troposphère à travers le cycle de l'ozone. De même, le dioxyde d'azote intervient également dans la chimie des moteurs à combustion, où les constructeurs

cherchent à réduire ses rejets, toxiques pour le corps humain, et source de pollution pour la planète. Présent sous forme gazeuse à température et pression ordinaire, le gaz de NO₂ est facilement identifiable par sa couleur brunâtre et il n'est pas rare de le retrouver dans les grandes agglomérations lors des pics de pollution.

Sur le point de vue fondamental, le dioxyde d'azote présente une spectroscopie extrêmement riche, avec notamment l'existence d'une intersection conique entre la surface de potentiel de l'état fondamental et celle du premier état excité ²B₂. Ce type d'intersection suscite beaucoup d'intérêt dans la communauté femtochimiste, en raison de la complexité du phénomène qui entraîne généralement des relaxations électroniques rapides, avec des couplages plus ou moins importants entre les surfaces formant l'intersection [Bucksbaum 07, Domcke 04]. La simplicité de la molécule de NO₂ en ce qui concerne son nombre de degrés de liberté (seulement trois degrés : l'angle \widehat{ONO} et les deux coordonnées d'élongation ON-O) en font un parfait candidat pour les modélisations numériques. Aussi, diverses études théoriques ont été menées à propos de cette intersection conique [Santoro 99, Arasaki 07, Arasaki 10], et ont montré l'existence d'un transfert de population depuis le premier état excité vers l'état fondamental, via l'intersection. D'un autre côté, cette intersection conique est facilement accessible expérimentalement par une transition à un photon à 400 nm depuis l'état fondamental vers l'état excité considéré. Des expériences ont montré l'existence d'un canal de dissociation pour des longueurs d'onde d'excitation inférieures à 397,9 nm [Ionov 93], autrement dit, des énergies d'excitation supérieures à 3,116 eV. D'autres expériences de photoionisation à 400 nm et résolues en temps ont également révélé la présence d'oscillations de période égale à 500 fs et dont la nature reste encore une question ouverte.

Dans ce chapitre, nous relatons l'utilisation d'une méthode expérimentale pompe-sonde où la génération d'harmoniques d'ordres élevés est utilisée pour sonder la molécule après excitation à 400 nm. Comme mentionné dans le premier chapitre, la génération d'harmoniques d'ordres élevés est un processus sensible à la structure électronique du milieu générateur et on s'attend donc à voir une modification des propriétés d'émission harmonique avec une variation de la structure électronique de la molécule. Ce type d'approche, déjà utilisé auparavant sur d'autres molécules comme N₂O₄ ou SF₆ [Wagner 06, Li 08] a été combiné à la technique de réseaux transitoires d'excitation moléculaire [Levenson 82], étendue au domaine des harmoniques par Mairesse *et al* en 2008 [Mairesse 08] et permettant d'augmenter la contribution au signal des molécules excitées. A noter que cette technique avait été réutilisée quelques années plus tard avec succès par Wörner *et al* pour mesurer la dissociation de la molécule de Br₂ [Wörner 10]. Aussi, une première étude expérimentale en collaboration avec cette même équipe du *Stacie Institute of Molecular Science* de Ottawa (Canada) a permis de montrer la présence sur le signal pompe-sonde de quelques oscillations d'une centaine de femtosecondes, dont l'existence a été attribuée à la relaxation, à travers l'intersection conique, du paquet d'ondes électronique créé durant l'excitation [Wörner 11]. Cette expérience, qui avait été effectuée à Ottawa a été reproduite par la suite à Bordeaux au CELIA, afin d'amener quelques précisions supplémentaires [Ruf 12b]. Les deux campagnes expérimentales donnent des résultats proches mais légèrement différents, avec une interprétation ayant quelque peu évolué entre temps.

2.1.2 Éléments théoriques nécessaires à la compréhension des dynamiques recherchées

Dans son état fondamental, la molécule de NO_2 appartient au groupe C_{2v} et se présente sous forme triangulaire, avec les deux atomes d'oxygène espacés de manière équidistante de l'atome central d'azote et formant un angle \widehat{ONO} compris entre 130 et 140° . En notant R_1 et R_2 les distances reliant les atomes d'oxygène à l'atome d'azote, on a alors $R_1 = R_2$. Après excitation électronique depuis l'état fondamental 1^2A_1 vers le premier état excité 1^2B_2 , la molécule relaxe en diminuant la valeur de l'angle \widehat{ONO} et en modifiant les distances R_1 et R_2 telles que $R_1 \neq R_2$. Le groupe de symétrie est alors changé en C_s et les surfaces de potentiel sont renommées respectivement $1^2A'$ et $2^2A'$. Par abus de langage, nous utiliserons pour la suite les notations respectives 1 et 2 pour mentionner ces surfaces.

La figure 2.1 illustre ces surfaces de potentiel dans l'espace des phases $(R_1; \widehat{ONO})$. La deuxième coordonnée R_2 , de distance inter-atomique NO ne pouvant être représentée, cette dernière a été fixée sur la figure à $1,19 \text{ \AA}$. La transition depuis l'état fondamental vers le premier état excité est représenté par une flèche bleue. Un paquet d'ondes électronique est alors créé depuis l'état fondamental vers cet état excité. A l'image d'une bille sur une surface courbée, le système va se relaxer avec un déplacement du paquet d'ondes électronique vers les basses énergies, autrement dit, pour une géométrie de molécule différente, avec notamment une réduction de l'angle \widehat{ONO} . En se déplaçant vers les basses énergies, le paquet d'onde va croiser la surface de potentiel 1 de l'état fondamental, et en fonction du couplage entre les deux surfaces, une partie de ce dernier va transiter vers la surface de l'état fondamental. C'est ce que l'on appelle un croisement évité puisqu'au lieu de franchir l'intersection et de continuer à évoluer sur la surface de l'état excité, une partie du paquet

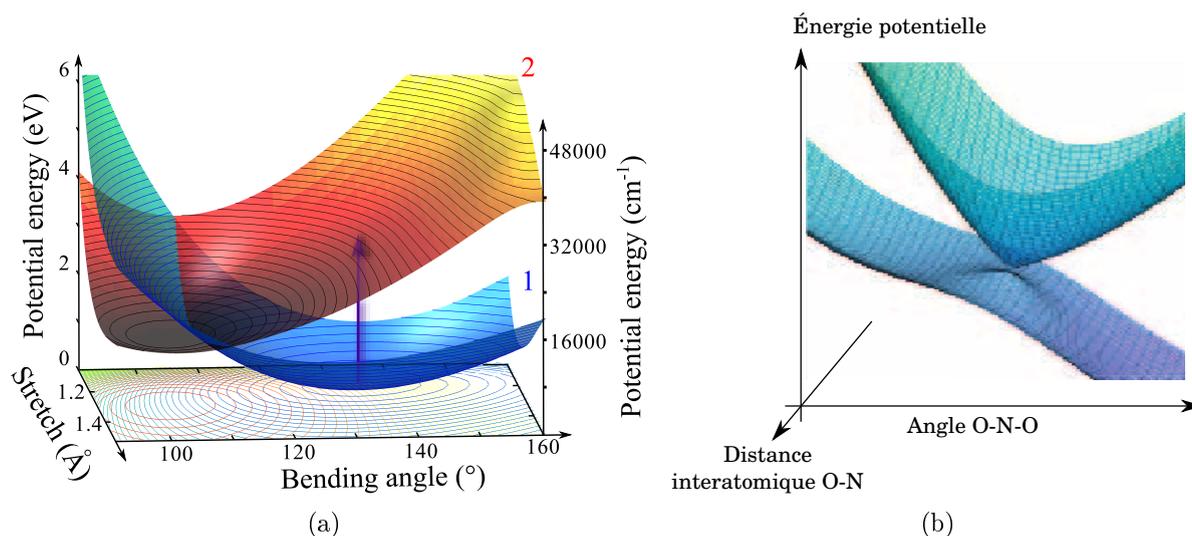


FIGURE 2.1 – (a) Représentation diabatique des surfaces de potentiel de l'état fondamental (en bleu) et du premier état excité (en rouge) dans l'espace des phases $(R_1; \widehat{ONO})$. La distance R_2 reliant le deuxième atome d'oxygène à l'atome central d'azote ne pouvant être représentée, a été fixée à la géométrie d'équilibre de l'état fondamental : $1,19 \text{ \AA}$. La flèche bleue représente l'excitation à un photon à 400 nm , depuis l'état fondamental vers l'état excité. Figure extraite de [Ruf 12b]. (b) Représentation qualitative des surfaces adiabatiques (figure extraite de [Wörner 11]).

d'ondes électronique se voit évoluer vers les hautes énergies de la surface 1 avant de relaxer vers le puits de potentiel de l'état fondamental. En fonction de la représentation choisie (diabatique ou adiabatique), le couplage entre les deux surfaces est plus ou moins évident. Dans le cas de la figure 2.1a (représentation diabatique), le couplage ne se voit pas directement sur les surfaces. Dans la représentation adiabatique le couplage est directement visible puisque les surfaces sont formées par une combinaison des deux précédentes (cf figure 2.1b). Dans une telle représentation, les surfaces forment deux cônes reliés par leur sommet, d'où le nom d'intersection conique donné à ce type de couplage.

En plus des dynamiques de relaxations énoncées ci-dessus, qui se déroulent à l'échelle femtoseconde, la molécule présente une dynamique de dissociation, à l'échelle picoseconde. Cette dynamique est observable lorsque l'énergie du photon est supérieure à 3,116 eV (397,9 nm). Dans un tel cas, la molécule se dissocie en NO + O. Nous avons cherché à observer ces deux types de dynamiques, en réalisant une étude expérimentale en fonction de l'intensité d'excitation, la longueur d'onde d'excitation et de la température rotationnelle du jet moléculaire.

2.2 Modélisation

Nous décrivons dans cette partie les simulations numériques qui ont été effectuées en collaboration avec notre groupe par P. Halvick *et al*, de l'*Institut des Sciences Moléculaires*, sur Bordeaux, de façon à comparer par la suite expériences et simulations. Ces simulations sont basées sur des méthodes semi-classiques, où le paquet d'ondes électronique est représenté par un ensemble de points matériels, propagés sur les surfaces de potentiel. Les couplages entre surfaces sont traités par des sauts d'une surface à l'autre, ayant lieu avec une certaine probabilité lorsque les points matériels franchissent l'intersection. Pour ces raisons, le modèle porte le nom de "*Trajectoires à sauts de surface*".

2.2.1 Description du modèle des trajectoires à sauts de surface

Bien qu'aujourd'hui les dynamiques de relaxation d'une molécule triatomique puissent être calculées avec des méthodes purement quantiques sans trop de difficultés, il a été choisi ici de simuler ces dynamiques de relaxation avec une approche semi-classique. L'intérêt de ces méthodes se situe au niveau de la rapidité de calcul, ce qui permet d'aller par la suite étudier des dynamiques plus complexes dans des systèmes plus volumineux. Généralement, les approches semi-classiques sont comparées aux calculs purement quantiques, ce qui a déjà été le cas avec la molécule de NO₂ [Santoro 00, Sanrey 06]. Aussi, comme l'expérience permettait de valider la méthode, il a été trouvé judicieux de pouvoir comparer directement les résultats de telles simulations avec l'expérience.

Avant de pouvoir effectuer de telles simulations, il est nécessaire de disposer des surfaces de potentiel sur lesquelles les trajectoires seront propagées. Pour cela, les surfaces calculées par Kurkal *et al* ont été choisies [Kurkal 03]. Ces surfaces obtenues par calculs *ab initio* satisfont aux exigences de l'expérience, avec une excitation depuis l'état fondamental à partir d'un photon à 400 nm. De plus, les représentations diabatiques comme adiabatiques

sont fournies par ces calculs. Le seul élément manquant aux travaux de Kurkal *et al* se situe au niveau des couplages diabatiques et adiabatiques entre les deux surfaces, qui n'ont pas été calculés entièrement. Cependant, il est possible de remédier au problème en calculant le carré du couplage électronique V_{12} entre surfaces diabatiques, qui peut être extrait des énergies diabatiques (E_1 et E_2) et adiabatiques (E_X et E_A) des états fondamental et excité par l'expression suivante :

$$V_{12}^2 = \frac{1}{4}[(E_A - E_X)^2 - (E_2 - E_1)^2] \quad (2.1)$$

Ce couplage est nul lorsque $R_1 = R_2$. En revanche, dès que R_1 devient différent de R_2 , la symétrie C_{2v} est brisée et le couplage entre les deux surfaces devient possible. Une fois le couplage électronique obtenu entre les deux surfaces, il est possible de propager les trajectoires dessus. Pour cela, la méthode se base sur l'algorithme de Tully [Tully 90], dont les détails de calculs peuvent être obtenus dans un travail précédent [Halvick 02]. Au temps $t = 0$, la distribution de trajectoires est projetée dans l'espace de phases initial par une procédure en deux étapes [Meier 02]. La première étape consiste à réaliser la transition à un photon depuis l'état fondamental vers l'état excité :

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \rho_W^{(X)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-(D_{12} - \hbar\omega)^2 / 2\alpha\hbar^2} \quad (2.2)$$

avec $\rho_W^{(X)}$ la fonction de Wigner, D_{12} la différence d'énergie potentielle entre les deux surfaces au moment de la transition, ω la pulsation centrale de l'impulsion excitatrice (400 nm), et α le paramètre d'enveloppe d'impulsion, défini par $e^{-\alpha t^2}$ (α tel que l'impulsion ait une durée à mi-hauteur de 30 fs). La seconde étape consiste à définir les procédures initiales concernant le moment où les trajectoires vont être propagées. Deux types de procédures ont été étudiées. Dans la procédure la plus simple, tous les points matériels sont lancés depuis l'état excité de manière synchronisée, au temps zéro de la dynamique. Dans une procédure plus élaborée et plus réaliste, les différents points sont lancés depuis l'état fondamental suivant une distribution aléatoire de type gaussienne en $e^{-2\alpha t^2}$, venant peupler l'état excité.

2.2.2 Résultats des simulations

La figure 2.2 montre différentes images illustrant la propagation des trajectoires dans l'espace de phases (R_1, \widehat{ONO}) des surfaces diabatiques, à différents instants de la dynamique. Les populations ont été représentées pour les deux surfaces de potentiel (bleu, population dans l'état fondamental, rouge, population dans l'état excité). L'intersection entre les deux surfaces est représentée par une ligne rouge. Pour des raisons de lisibilité, la procédure consistant à propager les trajectoires selon un temps initial issu de la distribution aléatoire en $e^{-2\alpha t^2}$ n'a pas été appliquée et au temps zéro de la dynamique, toute la population est considérée dans l'état excité ($P_1(t=0) = 0$ et $P_2(t=0) = 1$). Il a été vérifié auparavant que cette approximation n'affectait pas la dynamique mais uniquement le contraste du transfert de population et cela de manière faible (cf figure 2.3).

En suivant les images par ordre chronologique (de haut en bas), on est alors capable de suivre l'évolution de la dynamique dans la représentation diabatique. Au temps initial,

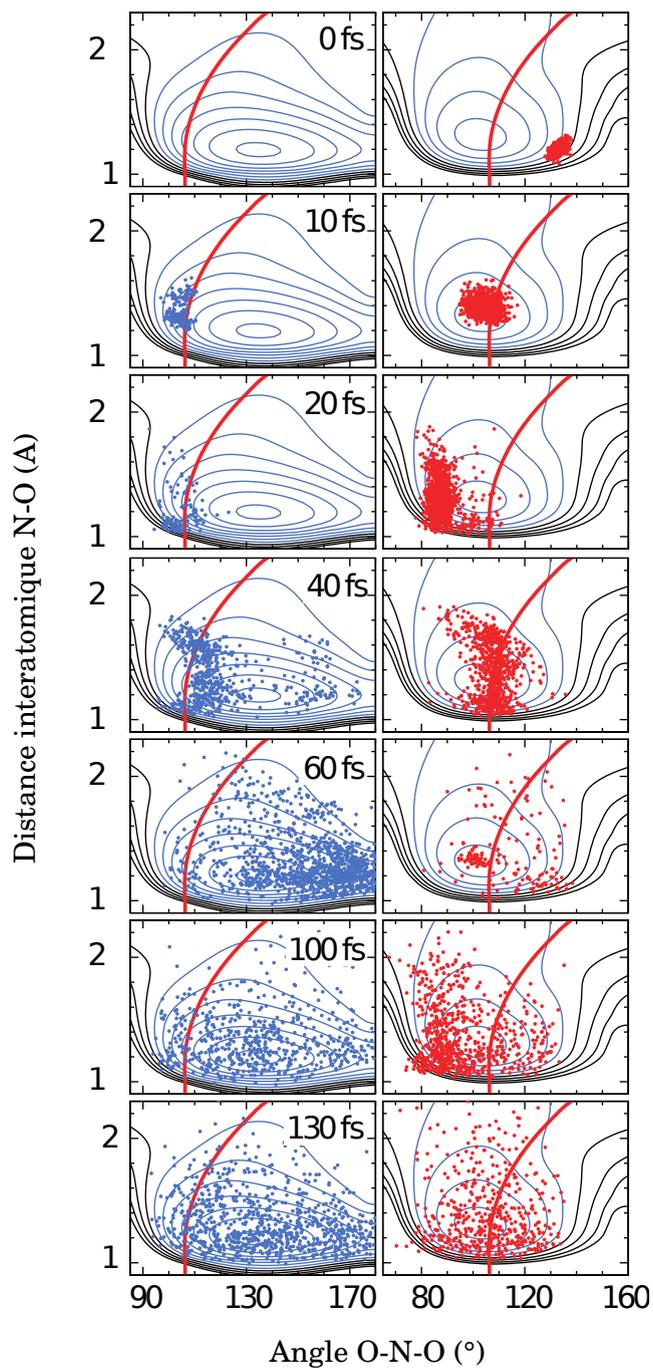


FIGURE 2.2 – Images représentant l'évolution des trajectoires dans l'espace des phases (R_1, \widehat{ONO}). Les points bleus et rouges représentent les coordonnées des trajectoires évoluant sur les surfaces de potentiel des états fondamental (bleu) et excité (rouge) dans une représentation diabatique.

toute la population est regroupée autour de la position initiale dans l'espace des phases de l'état excité. Au fur et à mesure que la dynamique prend place, on observe le déplacement de la population initiale vers l'intersection, où une partie des trajectoires transfère vers l'état fondamental. Du fait que la dispersion des trajectoires dans l'espace des phases reste assez faible, la molécule reste proche d'une géométrie C_{2v} et le couplage électronique entre les deux surfaces de potentiel est peu important. Cela explique pourquoi, seule une faible quantité de la population électronique transfère via l'état fondamental. Après une vingtaine de femtosecondes, les trajectoires atteignent leur point de rebroussement et franchissent à nouveau l'intersection pour des temps proches de la quarantaine de femtosecondes. La dispersion des trajectoires est nettement plus importante et le couplage électronique est alors élevé. On observe donc à ce moment là un transfert important de la population depuis l'état excité vers l'état fondamental. On remarque sur les images que pour des temps aux alentours des 60 fs, l'état fondamental est plus peuplé que l'état excité, avec un maximum de population proche d'une géométrie linéaire pour la molécule. Une centaine de femtosecondes plus tard, la dispersion des trajectoires dans l'état fondamental devient vraiment importante, et on observe un repeuplement de l'état excité pour les trajectoires ayant franchi à nouveau l'intersection. La dispersion des trajectoires devient ensuite trop forte pour pouvoir observer correctement une dynamique sur les images dans l'espace de phases.

En effet, ce type d'images rend bien compte de la simulation, mais ne fournit pas une vision précise de la dynamique. Il est alors plus facile de représenter seulement l'évolution des populations P_1 et P_2 des états 1 et 2 en fonction du temps sur lequel se déroule la dynamique. La courbe verte de la figure 2.3 montre cette évolution pour la population de l'état excité, telle qu'elle a été déterminée pour les images précédentes (sans distribution initiale en $e^{-2\alpha t^2}$). On observe bien la décroissance de population, plutôt faible durant les

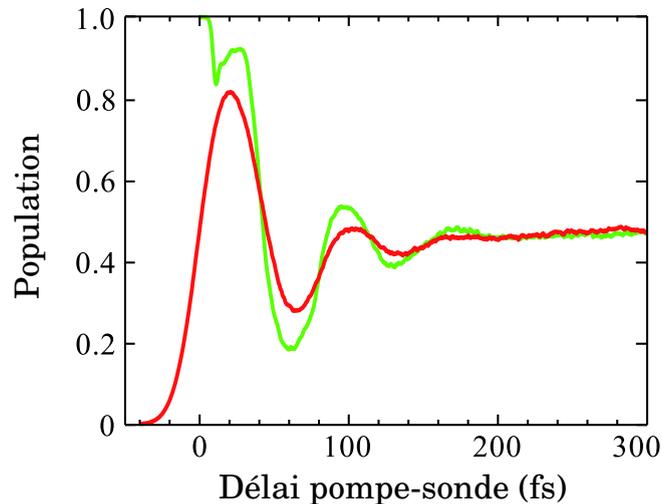
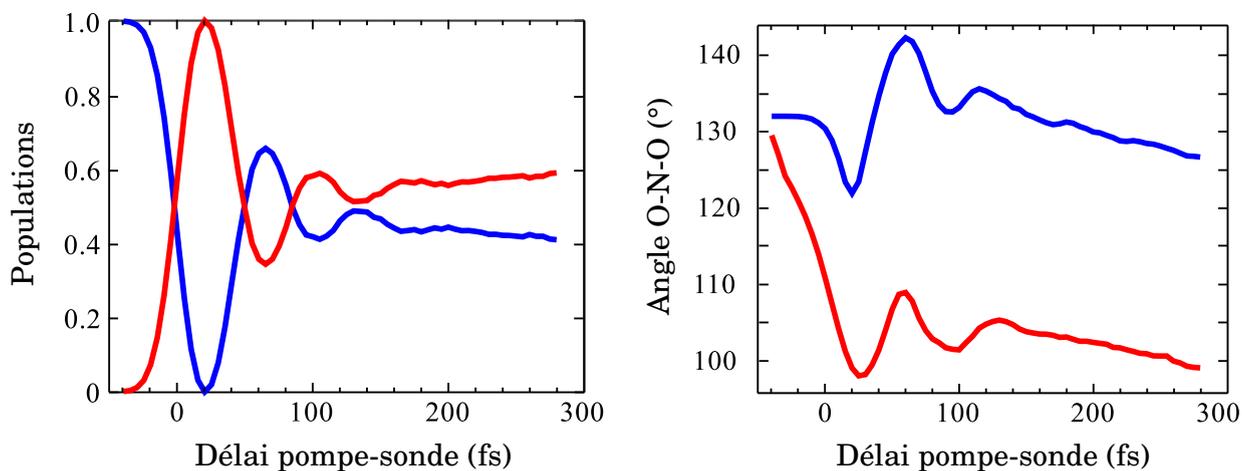


FIGURE 2.3 – Évolution temporelle de la population de l'état excité (état 2), en représentation diabatique. La comparaison entre les deux procédures différentes déterminant les conditions initiales est donnée. En vert, tous les points matériels sont lancés depuis l'état excité de manière synchronisée, au temps zéro de la dynamique. En rouge, les différents points sont lancés depuis l'état fondamental suivant une distribution aléatoire de type gaussienne, venant peupler l'état excité.



(a) Évolution temporelle des populations P_1 et P_2 des états fondamental (bleu) et excité (rouge) dans la représentation diabatique, en partant d'une distribution initiale aléatoire de type gaussienne.

(b) Évolution de la valeur moyenne de l'angle O-N-O pour les trajectoires évoluant sur les surface 1 (bleu) et 2 (rouge).

FIGURE 2.4 – Résultats des simulations de trajectoires à sauts de surfaces, au niveau de l'évolution des populations des états mis en jeu, et des modifications du mouvement d'angle.

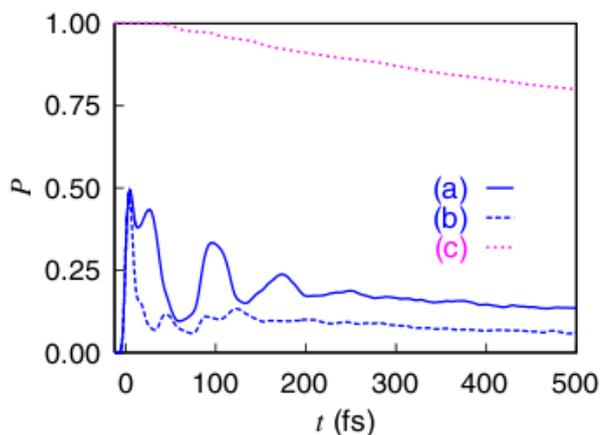


FIGURE 2.5 – Calcul quantique réalisé par Arasaki *et al* et montrant l'évolution temporelle des populations diabatiques (a) et adiabatiques (b) de l'état excité. La somme des populations des états 1 et 2 est également représentée en (c). On remarque que celle-ci diminue en raison de la dissociation de la molécule qui a été prise en compte dans le calcul.

vingt premières femtosecondes, et beaucoup plus brutale à partir de 30~40 fs. Le minimum principal est atteint pour 60 fs et on observe ensuite deux oscillations du signal, avec une période inférieure à la centaine de femtoseconde (~ 80 fs). La comparaison avec la dynamique obtenue en partant d'une distribution aléatoire en $e^{-2\alpha t^2}$ est également représentée sur la même figure (courbe rouge). La dynamique est quasiment similaire à la précédente, avec un contraste un peu moins important dans les oscillations, la principale différence résidant dans les premiers instants de la dynamique, où seulement 50 % de l'état excité se retrouve peuplé au temps zéro. La première décroissance de population observée selon l'autre procédure, aux alentours des 10 fs, n'est alors pas visible puisque l'état continue à se peupler selon la distribution initiale. Nous avons aussi représenté sur la figure 2.4a

l'évolution temporelle de la population P_1 de l'état fondamental selon cette distribution aléatoire de type gaussienne, en plus de celle P_2 de l'état excité. Les deux populations évoluent bien évidemment de manière complémentaire. La figure 2.4b montre la variation moyenne de l'angle \widehat{ONO} pour les deux populations (P_1 et P_2), en fonction du temps sur lequel se déroule la dynamique. On remarque que les variations de population dans les deux états, s'accompagnent de variations au niveau de l'angle \widehat{ONO} .

Ces résultats de simulations sont en bon accord avec les résultats théoriques obtenus précédemment avec des calculs purement quantiques, qui montraient déjà des oscillations au niveau de l'évolution temporelle des populations, en phase avec celles observées par calculs semi-classiques (cf figure 2.5) [Arasaki 07].

2.3 Étude expérimentale

Nous allons maintenant présenter l'étude expérimentale qui a été menée avec l'approche de type ENLOS, afin de résoudre les dynamiques de relaxation électronique, attendues théoriquement. Nous expliquerons dans un premier temps le principe de la méthode expérimentale, avec notamment l'utilisation de la technique de réseaux transitoires d'excitation, ainsi que son intérêt. Après un descriptif, du dispositif expérimental, nous présenterons les résultats obtenus, que nous comparerons à la théorie.

2.3.1 Principe de la méthode expérimentale

La méthode expérimentale est basée selon un schéma de type pompe-sonde, où l'excitation de la molécule est réalisée à travers une première impulsion (impulsion pompe à 400 nm). Une seconde impulsion, retardée d'un délai contrôlé par rapport à la première vient alors générer des harmoniques dans le milieu excité. L'amplitude, la polarisation et la phase du rayonnement harmonique produit vont alors dépendre de l'état de la molécule excitée (molécule de NO_2). En analysant ces caractéristiques harmoniques en fonction du délai entre l'impulsion excitatrice et l'impulsion génératrice, on est alors en mesure de remonter à la dynamique de relaxation électronique de la molécule. Dans une telle situation, les harmoniques jouent donc le rôle de sonde. Un des inconvénients que présente ce type de méthode se situe au niveau du contraste signal utile sur bruit, entre le rayonnement harmonique produit par les molécules excitées d'intérêt et celui produit par les autres espèces (y compris les molécules de NO_2 non excitées).

Un moyen de s'affranchir de ce bruit de mesure consiste à mettre en œuvre une méthode un peu plus élaborée, basée sur la diffraction du champ harmonique par un réseau de molécules excitées (molécules d'intérêt), d'où le nom de technique de *réseaux transitoires d'excitation moléculaire* [Levenson 82]. Cette technique a déjà montré son succès en spectroscopie non-linéaire [Rouzee 07] et a été transposée peu de temps après au domaine de la génération d'harmoniques [Mairesse 08]. Le réseau d'excitation moléculaire peut être créé en utilisant deux impulsions pompe synchronisées dans le temps et venant interférer dans le milieu moléculaire de manière non-colinéaire en faisant un angle θ . Il se forme alors des franges d'interférences dans la zone de recouvrement spatial entre les deux fais-

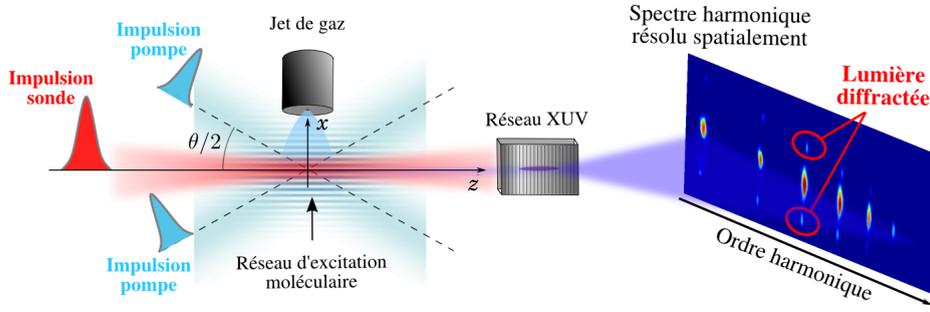


FIGURE 2.6 – Méthode expérimentale permettant d’obtenir un réseau transitoire d’excitation moléculaire. (Figure extraite de [Mairesse 10].)

ceaux, qui induisent deux réseaux périodiques en opposition de phase : un de molécules excitées et l’autre de molécules non-excitées (cf figures 2.6 et 2.7). Le champ harmonique E_q créé au niveau du réseau d’excitation moléculaire peut s’écrire de la manière suivante [Mairesse 08] :

$$E_q(x) = E_q^0(x) T_q(x) e^{i\delta\Phi_q(x)} \quad (2.3)$$

avec x la dimension de périodicité des franges d’interférences, $E_q^0(x)$ le champ harmonique non diffracté, $T_q(x)$ et $\delta\Phi_q(x)$ l’amplitude et la phase des modulations induites par le réseau. En champ lointain, le rayonnement observé correspond à la transformée de Fourier du champ harmonique au niveau de la zone de génération. Le signal harmonique observé est donc composé d’un ordre 0 de diffraction (signal non diffracté), correspondant à la transformée de Fourier de la valeur moyenne des modulations spatiales du champ harmonique en champ proche, et d’un signal diffracté (ordres ± 1), correspondant aux modulations périodiques du réseau (cf figure 2.7). Les modulations de population entre molécules excitées et molécules non-excitées étant complémentaires, autant de molécules excitées participent au signal diffracté que de molécules non-excitées. Dans le cas de la molécule de NO₂, le taux d’excitation n’étant pas très élevé (autour de 20 % dans notre cas), la méthode trouve tout son intérêt. Par ailleurs, en raison de l’interférence entre émissions depuis molécules excitées et molécules non-excitées, la différence de phase entre molécules excitées et molécules non-excitées est encodée dans le signal diffracté. Ceci constitue un autre gros avantage de la technique de réseaux transitoires d’excitation puisque que l’on a accès à cette différence de phase, qui représente une quantité d’importance pour l’interprétation.

Afin de retrouver facilement les paramètres $T_q(x)$ et $\delta\Phi_q(x)$, il est préférable d’utiliser un réseau d’excitation moléculaire dont les modulations d’amplitude sont sinusoïdales. Cependant, une excitation avec un faisceau pompe avec de telles conditions n’implique pas forcément une réponse linéaire au niveau du réseau moléculaire. En effet, dans le cas d’une excitation faisant intervenir une transition multiphotonique, les modulations du réseau sont de la forme d’une sinusoïde de puissance n , avec n le nombre de photons intervenant dans la transition. En champ lointain, le profil spatial du champ harmonique présente alors n ordres de diffraction, correspondant aux différentes harmoniques de la sinusoïde (cf figure 2.8). Par ailleurs même dans une situation où la transition se fait avec un photon, des ordres de diffraction supérieurs à 1 peuvent aussi apparaître lorsque l’excitation est saturée.

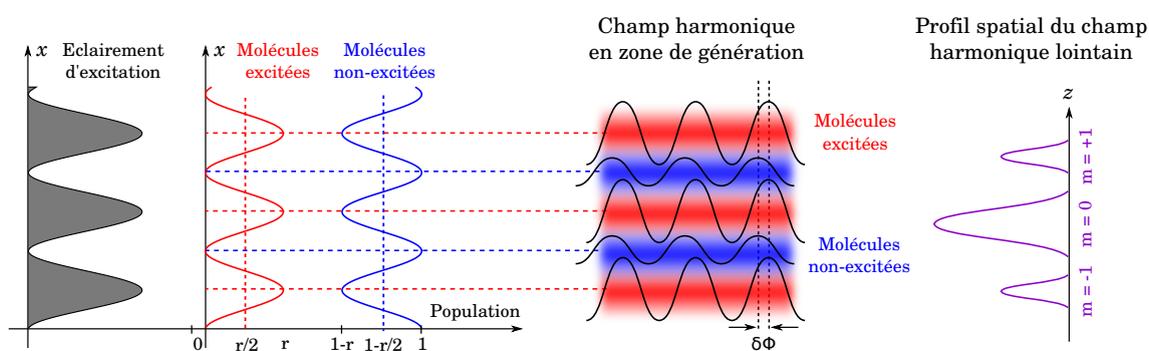


FIGURE 2.7 – Principe du processus de diffraction du champ harmonique par un réseau d'excitation moléculaire. Les ordres de diffraction $m = \pm 1$ possèdent un fort contraste signal utile sur bruit comparés à l'ordre 0 de diffraction. La différence de phase entre l'émission harmonique depuis les molécules dans l'état fondamental et les molécules dans l'état excité se retrouve encodée dans les ordres de diffraction.

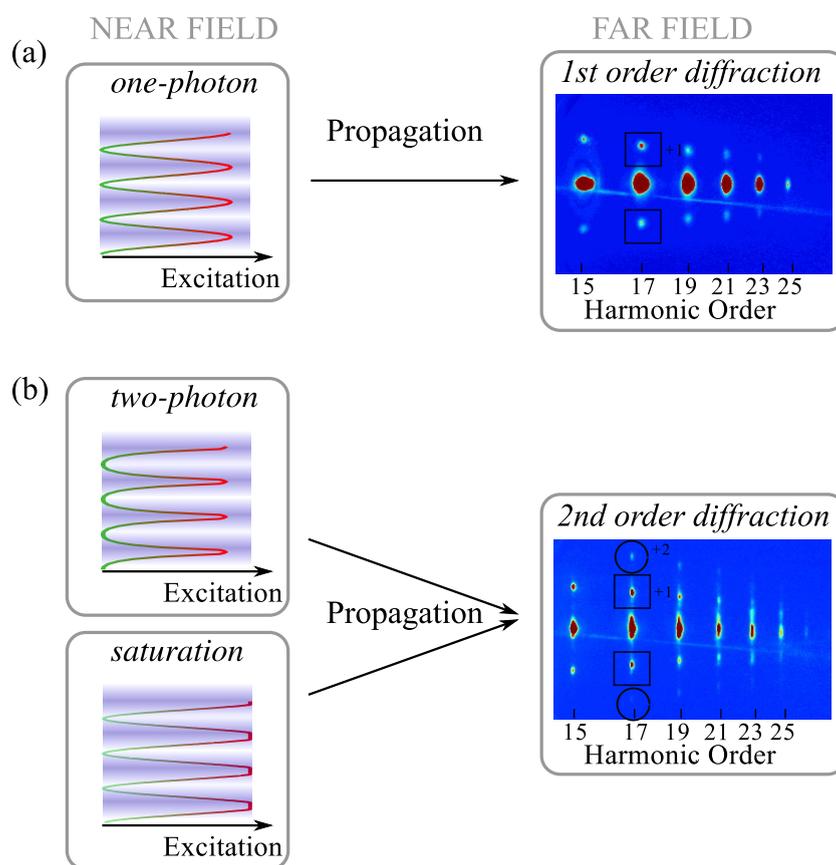


FIGURE 2.8 – Exemple de spectres harmoniques obtenus dans deux situations expérimentales différentes. En (a), le réseau d'excitation moléculaire présente bien des modulations sinusoïdales, menant à l'apparition de signal de diffraction d'ordre 1. En (b), les modulations du réseau ne sont plus sinusoïdales, suite à une saturation de l'ionisation ou à une transition à deux photons et le spectre harmonique obtenu présente alors des ordres de diffraction supérieurs à 1 (ici ordre 2). (Figure extraite de [Ruf 12b].)

2.3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est décrit sur la figure 2.9. Nous utilisons 7 mJ du laser Aurore du CELIA, 800 nm, 27 fs, 1 kHz, (cf chapitre 1). Une lame séparatrice réfléchit 20 % du faisceau pour le bras pompe et transmet les 80 % restants pour le bras sonde, utilisé pour la génération d'harmoniques. Le délai relatif entre les deux bras pompe et sonde est contrôlé par ordinateur à l'aide d'une platine de translation de précision micrométrique. Le faisceau pompe est doublé en fréquence à l'aide d'un cristal de BBO (type 1) de 200 μm d'épaisseur. L'épaisseur de cristal est suffisamment faible pour ne pas dégrader de manière trop importante la durée d'impulsion (bande spectrale de 7 nm, centrée à 400 nm, soit une durée d'impulsion de 35 fs en limite de Fourier). Le bras pompe à 400 nm est alors scindé en deux bras identiques par une lame séparatrice 50/50. Une platine de translation manuelle de précision micrométrique permet de régler la synchronisation entre les deux bras pompe. Deux miroirs dichroïques, de haute réflectivité à 400 nm et haute transmission à 800 nm, en addition avec des miroirs diélectriques à 400 nm, filtrent l'infrarouge restant après doublage de fréquence. L'énergie obtenue dans les deux bras pompe est alors de 35 μJ par impulsion. Un iris d'ouverture ajustable, placé juste après le doublage de fréquence, permet de diminuer si nécessaire l'énergie par impulsion.

Le montage optique est tel qu'après séparation, les deux faisceaux pompe sont parallèles au faisceau infrarouge et espacés verticalement l'un de l'autre de 16 mm. La recombinaison entre faisceaux pompe et sonde se fait par l'intermédiaire d'un miroir 2^e en aluminium et troué à 45°. Le faisceau infrarouge passe au centre du miroir, alors que les deux faisceaux pompe sont réfléchis de part et d'autre du trou. Les trois faisceaux sont alors focalisés dans le milieu moléculaire (jet moléculaire de NO₂) à l'aide d'un miroir sphérique, de distance focale de 37,5 cm. L'angle d'incidence des trois faisceaux sur le miroir sphérique est inférieur à 3°, de façon à minimiser les effets d'astigmatisme au foyer. De même, le système de focalisation (miroir plan miroir sphérique) est placé sous vide afin d'éviter les effets non-linéaires dans la fenêtre d'entrée de la chambre à vide. Le recouvrement entre foyers

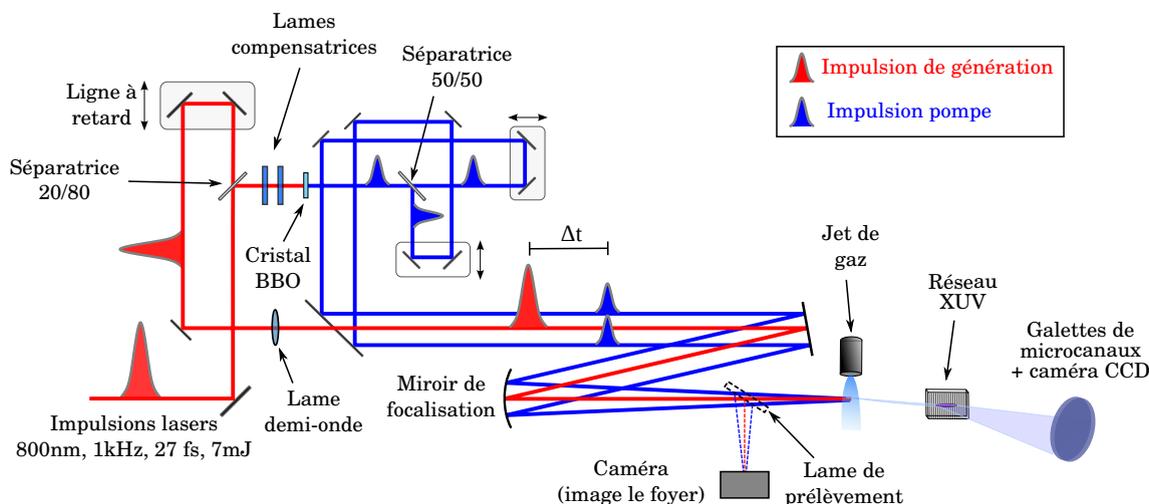


FIGURE 2.9 – Dispositif expérimental utilisé pour mesurer la relaxation électronique de la molécule de NO₂, après excitation à 400 nm. (Figure extraite du manuscrit de thèse de J. Higuët.)

pompe et sonde est réalisé dans un premier temps sur une caméra, à l'aide d'une lame prismatique amovible, permettant de prélever une réflexion en face arrière. La polarisation relative entre les faisceaux pompe et sonde est contrôlée par une lame demi-onde montée sur rotation motorisée et placée sur le faisceau sonde avant recombinaison. Un iris d'ouverture ajustable est également positionné, entre la lame d'onde et le miroir de recombinaison, afin d'ajuster l'intensité de génération. En raison des différentes optiques en transmission placées sur les différents bras, la dispersion entre faisceau pompe et sonde est différente. La différence de dispersion est alors corrigée en introduisant sur le bras pompe avant dédoublement une fenêtre en BK7 de 5 mm d'épaisseur et une autre de 3 mm en silice fondue (SiO_2). La dérive de fréquence introduite et qui est alors identique sur les deux bras, est ensuite compensée en jouant sur l'espacement entre les réseaux du compresseur.

Avec un tel dispositif, le *waist* du faisceau infrarouge générateur est estimé autour de $35 \mu\text{m}$, alors que celui relatif aux deux faisceaux pompe varie entre $60 \mu\text{m}$ et $170 \mu\text{m}$, en fonction de l'ouverture de l'iris placé après le cristal doubleur. L'interfrange a du réseau optique peut être calculée dans l'approximation des petits angles en utilisant la formule suivante :

$$a = \frac{\lambda_p f}{d} \quad (2.4)$$

avec λ_p la longueur d'onde pompe, f la distance de focalisation et d la distance entre les deux faisceaux. En prenant les valeurs de l'expérience, $\lambda_p = 400 \text{ nm}$, $f = 37,5 \text{ cm}$ et $d = 16 \text{ mm}$, on obtient une interfrange de $9,4 \mu\text{m}$. Cette valeur est inférieure au *waist* du faisceau sonde, ce qui permet bien la diffraction de ce dernier.

L'interaction avec le milieu moléculaire se fait par l'intermédiaire d'un jet moléculaire pulsé, en focalisant les faisceaux à une centaine de μm de la buse de la vanne. Deux types de vannes ont été utilisées pour l'expérience : une *General valve*, fonctionnant avec une fréquence de répétition de 100 Hz, avec une pression de NO_2 pur de 780 mbar (pression de vapeur saturante) en amont de buse (orifice de $100 \mu\text{m}$), et une vanne de type *Even-Lavie*, fonctionnant au kHz mais exigeant des pressions en amont supérieures à la dizaine de bars. Aussi, nous avons dilué dans ce dernier cas le gaz de NO_2 à 780 mbar avec une quinzaine de bars de gaz porteur (He). Avec une détente bien plus importante, cette dernière vanne nous permet d'obtenir des températures rotationnelles plus basses. Afin d'éviter la formation de dimères (N_2O_4), la buse des deux vannes a été chauffée à 100°C . Le pourcentage de dimères N_2O_4 formés est alors estimé autour de 10 %. La probabilité d'excitation à 400 nm de ces derniers étant très faible ($\leq 4\%$) [Roscoe], leur contribution à la dynamique peut être négligée. Le spectre harmonique créé dans le milieu de NO_2 est finalement observé en utilisant le dispositif expérimental décrit dans le chapitre 1, constitué du réseau XUV en incidence rasante, couplé à un dispositif d'imagerie (galette de micro-canaux, écran de phosphore plus caméra). L'intensité de génération est calculée en utilisant la loi de coupure harmonique. Avec une coupure proche de l'harmonique 27, on obtient des intensités de l'ordre de 1.10^{14} W/cm^2 .

La synchronisation entre les trois impulsions est déterminée en deux étapes. Dans un premier temps, une recherche grossière du recouvrement temporel et spatial est effectuée en utilisant différentes méthodes optiques. En ce qui concerne les deux impulsions pompe, la

synchronisation est obtenue en recherchant les franges d'interférences sur la caméra. Pour ce qui est de la synchronisation entre faisceaux pompe et sonde, celle-ci est obtenue soit par ombroscopie (une première impulsion vient créer un plasma qui perturbe la seconde impulsion), soit par génération de la troisième harmonique du 800 nm, en réalisant une somme de fréquences entre l'infrarouge et le 400 nm dans un cristal de BBO. Un ajustement fin de la synchronisation est ensuite réalisé en optimisant directement le signal harmonique obtenu par mélange d'ondes. En effet, lorsque la génération d'harmoniques se fait à deux couleurs, le champ générateur est constitué de la somme du champ infrarouge et du champ à 400 nm, de période temporelle deux fois plus courte. La symétrie temporelle en $T_0/2$ (T_0 étant la période du champ infrarouge) est alors brisée et la périodicité du champ total réduite à T_0 (cf figure 2.10). Cela implique l'apparition dans le domaine fréquentiel d'harmoniques paires. Par ailleurs, le mélange d'ondes entre le champ infrarouge, de pulsation ω_0 et le champ à 400 nm, de pulsation $2\omega_0$ mène aussi à l'apparition de signal hors axe, correspondant à un mélange de fréquences faisant intervenir plusieurs photons à 400 nm [Bertrand 11]. Dans un tel cas, deux processus peuvent mener à l'émission harmonique (cf figure 2.12) :

- absorption de n_{800} photons infrarouges et de n_{400} photons UV,
- absorption de n_{800} photons infrarouges et émission de n_{400} photons UV.

En fonction du nombre de photons impliqués dans le processus de génération, le signal harmonique hors axe peut avoir lieu pour des énergies d'harmoniques impaires comme paires. Ce signal hors axe ne doit pas être confondu avec le signal de diffraction harmonique par le réseau d'excitation moléculaire, ayant lieu même en dehors du recouvrement temporel. En optimisant le signal d'harmoniques paires, on est donc certain que le recouvrement temporel comme spatial entre les impulsions pompe et sonde est correct. Au niveau de la procédure, l'alignement se fait en optimisant séparément chacun des deux bras pompe avec

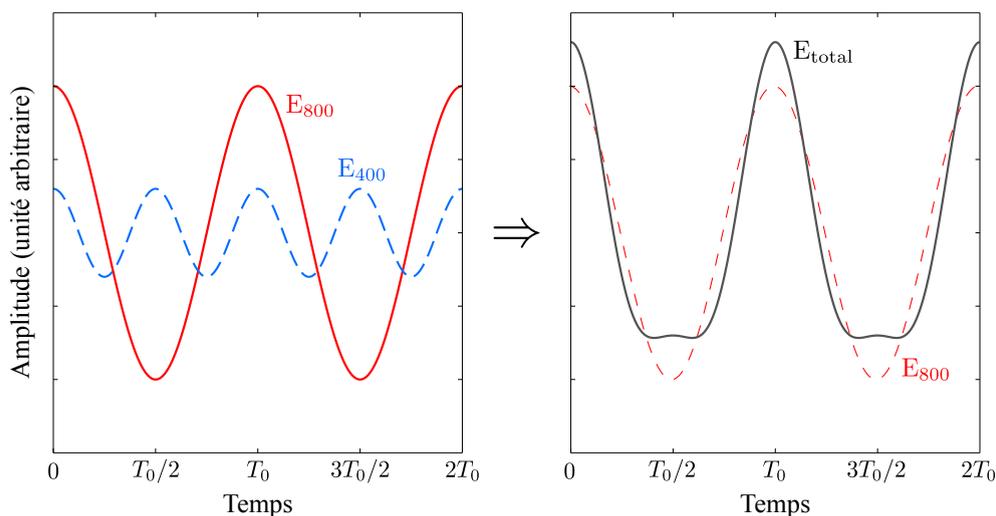


FIGURE 2.10 – Superposition d'un champ à 400 nm avec un autre à 800 nm. Le champ électrique résultant n'est plus symétrique en amplitude et la périodicité en valeur absolue est ramenée à la période T_0 du champ infrarouge. (Figure extraite du manuscrit de thèse de J. Higuët.)

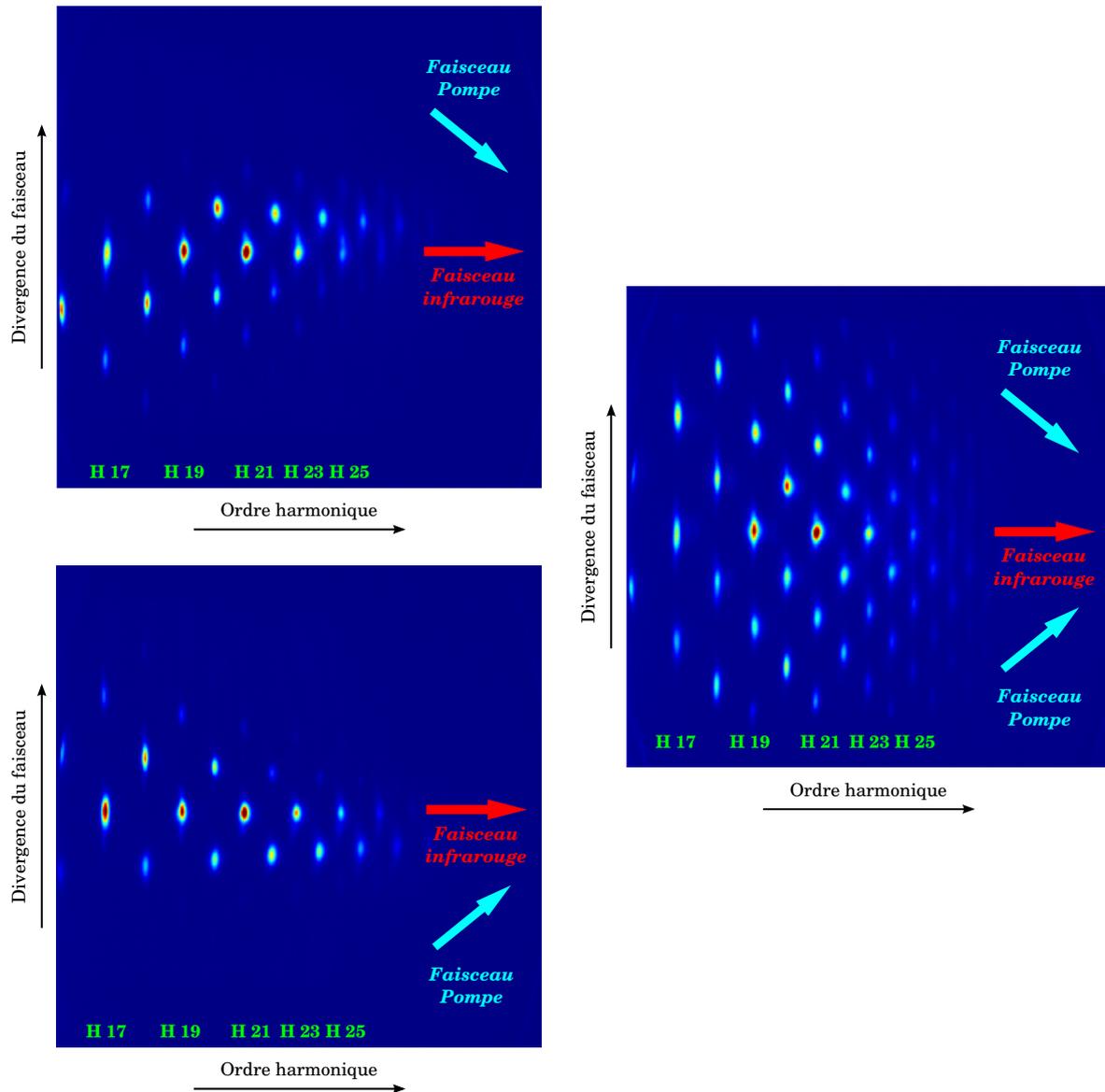


FIGURE 2.11 – Spectres harmoniques obtenus au moment du recouvrement temporel entre impulsion pompe et impulsion sonde dans trois situations différentes. Les deux spectres de gauche correspondent à une génération à partir du faisceau infrarouge en présence d'un seul des deux faisceaux pompe. On observe l'apparition de signal harmonique hors axe (axe du faisceau infrarouge), principalement du côté où pointe le vecteur d'onde du faisceau pompe. A droite est représenté le spectre obtenu lorsque la génération se fait en présence des trois faisceaux.

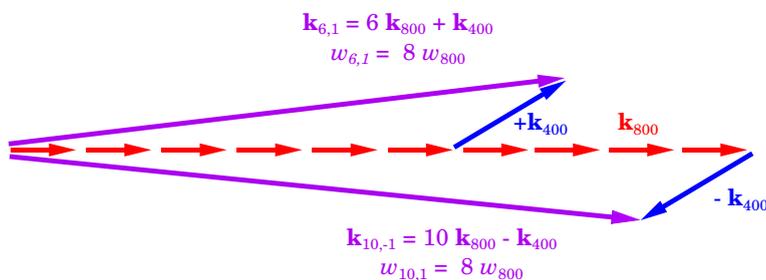


FIGURE 2.12 – Principe du mélange d’ondes 800 nm + 400 nm menant à la génération d’harmoniques hors axe. Un processus ne faisant intervenir qu’un seul photon à 400 nm aboutit forcément à la production d’harmoniques paires. Lorsque le processus fait intervenir plusieurs photons à 400 nm, des harmoniques impaires hors axe peuvent aussi avoir lieu [Bertrand 11].

le bras sonde. L’émission se fait alors préférentiellement dans la direction du faisceau pompe (absorption de n_{800} photons infrarouges et de n_{400} photons UV) car le nombre de photons infrarouges impliqués dans une transition menant à une énergie donnée est moins important que pour un processus faisant intervenir l’émission de photons à 400 nm (cf figure 2.12). Une fois la procédure terminée, le spectre harmonique généré avec le faisceau infrarouge en présence des deux faisceaux pompe présente l’aspect d’un damier. La figure 2.11 montre les spectres harmoniques obtenus dans ces différentes situations d’alignement.

En dehors du recouvrement temporel, le mélange d’ondes n’a plus lieu et le signal d’harmoniques paires disparaît. Le signal harmonique hors axe ne provient uniquement plus que de la diffraction de ce dernier par le réseau transitoire. La figure 2.13 montre une image d’un spectre harmonique obtenu dans de telles conditions, avec 20 μJ par impulsion sur chaque bras pompe. Le fait que l’on n’observe que les premiers ordres de diffraction prouve que l’excitation ne fait intervenir qu’une transition à un photon, et que le milieu moléculaire n’est pas saturé au niveau de l’excitation.

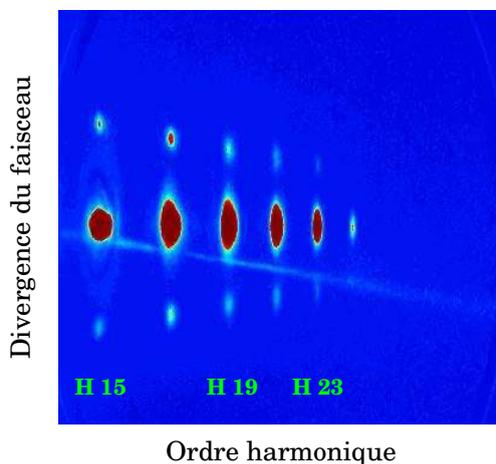


FIGURE 2.13 – Spectre harmonique diffracté par le réseau d’excitation moléculaire, en dehors du recouvrement temporel entre pompe et sonde. 20 μJ par impulsion de chaque bras pompe. La ligne diffuse observable est probablement due à une réflexion du faisceau harmonique sur une des parois du spectromètre XUV.

2.3.3 Résultats expérimentaux

Comme discuté précédemment, après excitation autour de 400 nm, la molécule de NO_2 présente en plus d'une dynamique de relaxation femtoseconde, une dynamique de dissociation se déroulant sur une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde. Nous avons mesuré ces deux types de dynamiques à l'aide de la technique expérimentale décrite ci-dessus et nous présentons les résultats dans les deux paragraphes suivants. Du fait que la dynamique à l'échelle picoseconde soit plus facile à mesurer et à interpréter que la dynamique femtoseconde, nous présentons celle-ci en premier.

Dynamiques à l'échelle picoseconde

La dissociation de la molécule de NO_2 en deux fragments $\text{NO} + \text{O}$ après excitation par un photon dans le proche UV est un processus connu de longue date. Cette dissociation dépend de l'énergie du photon exciteur et a lieu lorsque l'énergie du photon dépasse le seuil de 3,1158 eV (397,9 nm) [Koppel 84]. La photodissociation de la molécule de NO_2 autour de 400 nm a été mise en évidence de manière expérimentale pour la première fois par Ionov *et al* [Ionov 93]. L'étude expérimentale est basée sur des méthodes pompe-sonde de fluorescence induite par laser et a été menée sur une gamme spectrale allant de 375 à 402 nm. Les durées de dissociations dépendent de l'énergie d'excitation et s'étendent de la demi-picoseconde à quelques picosecondes (6 ps proche du seuil).

Dans cette étude, nous avons cherché à mettre en évidence la sensibilité du processus de génération d'harmoniques à cette dynamique de photodissociation. Nous avons réalisé deux types d'acquisitions : une pour des énergies de photons supérieures à la limite de dissociation, et une autre pour des énergies ne permettant pas la dissociation. Nous avons alors enregistré pour différents temps de la réaction les spectres harmoniques obtenus après diffraction par le réseau transitoire d'excitation moléculaire. La figure 2.14 montre pour une excitation avec des impulsions centrées à 395 nm, l'évolution du signal harmonique diffracté et non-diffracté en fonction du délai pompe-sonde (pas de temps variable au cours de la dynamique : 10 fs pour les 500 premières femtosecondes et 250 fs pour le reste de l'acquisition). La somme des signaux diffractés et non-diffractés a été normalisée à 1 à l'instant initial de la dynamique. Excepté durant les premiers temps de la dynamique, qui seront discutés plus en détails dans le paragraphe dédié aux dynamiques femtosecondes, le signal harmonique mesuré augmente progressivement jusqu'à atteindre un certain plateau, indiquant que la dynamique est terminée. Ce transitoire observé reflète bien la dynamique de dissociation après excitation à un photon. On remarque que l'ordre 1 de diffraction est beaucoup plus sensible à cette remontée que l'ordre 0 (signal non-diffracté), ce qui montre bien les avantages dans ce cas de la technique de réseaux transitoires.

Cette remontée du signal traduit le fait que l'émission totale harmonique est plus intense lorsque la molécule est dissociée, ce qui signifie que l'un des fragments (ou les deux) possède(nt) une meilleure efficacité de génération que la molécule de NO_2 excitée. Il est difficile de tirer une conclusion claire au niveau des raisons impliquant ces différences d'efficacité car plusieurs facteurs interviennent, comme le potentiel d'ionisation, le dipôle de recombinaison ou encore l'éclairement de génération. Le fragment d'oxygène ayant un potentiel d'ionisation (13,6 eV) bien plus élevé que NO (9,3 eV) ou même NO_2 (11,2 eV), sa contribu-

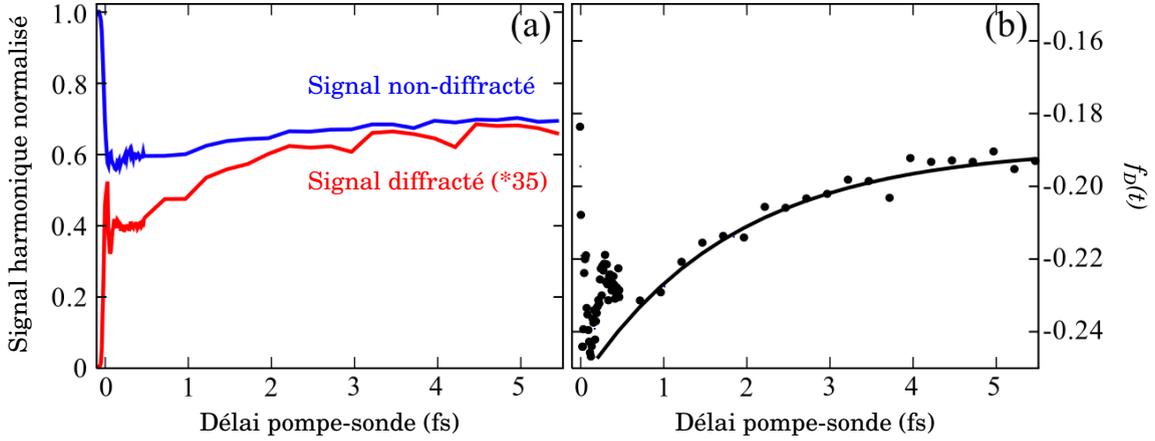


FIGURE 2.14 – (a) Évolution du signal diffracté (rouge et multiplié par 35) et non-diffracté (bleu) de l’harmonique 15 en fonction du délai pompe-sonde après excitation à 395 nm. Chaque point expérimental représente une acquisition moyennée sur 1250 tirs laser. L’énergie de chacun des deux faisceaux pompe est de 20 μJ par impulsion, avec une polarisation orthogonale à celle du faisceau sonde (configuration optimisant la mesure). (b) Ajustement numérique de la fonction f_D .

tion au rayonnement harmonique devrait entraîner une extension de la coupure du spectre (cf équation (1.11)). Or, nous n’avons pas observé durant les durées de la dynamique l’apparition d’harmoniques d’ordres plus élevés. On en conclut donc que le fragment d’oxygène n’intervient que faiblement dans le rayonnement harmonique.

Dans le but de pouvoir remonter à la constante de dissociation, nous avons, de manière similaire aux travaux de [Wörner 11], établi un modèle simple basé sur l’équation (2.3) et permettant de décrire le champ harmonique émis au cours du temps de réaction. En dénotant E_{NO_2} , $E_{NO_2^*}$, E_{NO} et ϕ_{NO_2} , $\phi_{NO_2^*}$ et ϕ_{NO} les amplitudes et phases respectives du champ harmonique rayonné par les molécules non-excitées, les molécules excitées, et les fragments NO de dissociation, le champ harmonique total peut alors s’écrire sous la forme :

$$E_{tot} = (1 - r) E_{NO_2} e^{i\phi_{NO_2}} + r e^{-t/\tau} E_{NO_2^*} e^{i\phi_{NO_2^*}} + r (1 - e^{-t/\tau}) E_{NO} e^{i\phi_{NO}} \quad (2.5)$$

avec r le taux d’excitation moléculaire et τ la constante de temps de dissociation. Dans le cas présent où l’excitation se fait à un photon, l’intensité I_0 du rayonnement harmonique non-diffracté s’exprime selon :

$$I_0(t) \propto |E_{tot}|^2$$

$$I_0(t) \propto \left| (1 - r) E_{NO_2} e^{i\phi_{NO_2}} + r \left[e^{-t/\tau} E_{NO_2^*} e^{i\phi_{NO_2^*}} + (1 - e^{-t/\tau}) E_{NO} e^{i\phi_{NO}} \right] \right|^2 \quad (2.6)$$

et celle du rayonnement diffracté d’ordre 1 comme :

$$I_1(t) \propto \frac{1}{4} \left| r \left[e^{-t/\tau} E_{NO_2^*} e^{i\phi_{NO_2^*}} + (1 - e^{-t/\tau}) E_{NO} e^{i\phi_{NO}} - E_{NO_2} e^{i\phi_{NO_2}} \right] \right|^2 \quad (2.7)$$

A partir de ces deux expressions, on peut alors extraire des données expérimentales le temps de dissociation de la molécule en réalisant un ajustement numérique de la fonction suivante,

faisant intervenir la différence normalisée entre signal non-diffracté et signal diffracté :

$$\begin{aligned} f_D(t) &= \frac{1}{2} \left(\frac{I_0(t) - 2I_1(t)}{I_0(t < 0)} - 1 \right) \\ &= r \left[\text{Re} \left(\frac{E_{NO_2^*}}{E_{NO_2}} \right) e^{-t/\tau} + \text{Re} \left(\frac{E_{NO}}{E_{NO_2}} \right) (1 - e^{-t/\tau}) - 1 \right] \end{aligned} \quad (2.8)$$

Évidemment, cette fonction n'est valide que pour la dynamique de dissociation, autrement dit, une fois que le transfert de population entre surfaces de potentiel 1 et 2 est terminé (pour $t > 500$ fs). La fonction ainsi que l'ajustement numérique sont représentés figure 2.14. À partir de cet ajustement, on extrait une constante de dissociation égale à $1,8 \pm 0,3$ ps, ce qui est en bon accord avec les mesures du passé, réalisées par Ionov *et al* (1,54 ps à 395 nm), qui se trouvent dans la barre d'erreur de l'ajustement. En tenant compte de la distribution en longueur d'onde de notre impulsion excitatrice, on obtient en moyennant sur la distribution une valeur pour τ de 1,65 ps, ce qui se rapproche encore plus des mesures de Ionov *et al*.

Si l'on s'intéresse maintenant aux mesures réalisées avec une excitation en dessous du seuil d'ionisation, on remarque qu'après la dynamique se déroulant durant les 500 premières femtosecondes, le signal harmonique ne montre aucune évolution particulière, aussi bien pour l'ordre zéro de diffraction que pour les ordres ± 1 . Cette variation nulle du signal harmonique confirme le fait que la dissociation n'a pas eu lieu, ce qui est en accord avec la théorie.

Dynamiques à l'échelle femtoseconde

Maintenant que nous avons montré que la génération d'harmoniques d'ordres élevés était bien sensible à la dynamique de dissociation à 400 nm de la molécule de NO_2 , nous portons notre attention aux premiers instants de la dynamique, se déroulant sur les premières centaines de femtosecondes et faisant intervenir le transfert de population à travers l'intersection conique. Conformément aux résultats théoriques attendus, l'évolution temporelle des populations de l'état fondamental et du premier état excité est censée montrer quelques oscillations de période légèrement inférieure à la centaine de femtosecondes, et d'amplitude diminuant fortement au cours du temps. Dans un premier temps, nous avons travaillé avec des impulsions pompe centrées à 400 nm, et avec une énergie de 20 μJ dans chaque bras (situation où l'excitation se fait par transition à un photon, et sans saturation de l'ionisation). Dans le but de pouvoir observer au mieux ces oscillations, nous avons effectué plusieurs acquisitions, pour différentes directions de polarisation relative entre les deux faisceaux pompe et sonde. Pour chaque acquisition, nous nous intéressons à la quantité suivante :

$$\eta = \frac{I_1}{I_{tot}} = \frac{I_1}{I_0 + I_1 + I_{-1}} \quad (2.9)$$

que nous définissons comme l'efficacité de diffraction pour l'ordre 1, avec I_0 l'intensité du signal harmonique non diffracté et $I_{\pm 1}$ les intensités des ordres ± 1 de diffraction. L'observation de cette quantité plutôt que le signal diffracté en lui-même permet d'écraser les fluctuations d'intensité laser, ce qui fournit au final un signal d'évolution plus lissé. La figure 2.15 montre pour l'harmonique 15 l'évolution de η autour du second maximum d'intensité (entre 60 et 260 fs) pour des angles de polarisation entre pompe et sonde allant de

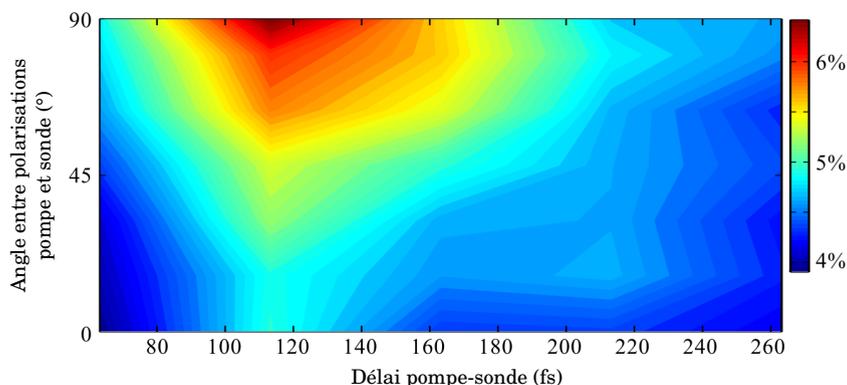


FIGURE 2.15 – Évolution temporelle de l’efficacité de diffraction d’ordre 1 de l’harmonique 15 pour différents angles entre les polarisations pompe et sonde.

0 à 90°. Les mesures montrent que le contraste de ce second maxima est plus élevé lorsque les directions de polarisation entre faisceaux pompe et sonde sont orthogonales entre elles. Aussi, les acquisitions que nous avons effectuées par la suite ont toutes été réalisées dans une configuration avec polarisations croisées entre pompe et sonde.

La figure 2.16 montre pour les harmoniques 15, 17, 19 et 21 l’évolution temporelle de l’efficacité de diffraction d’ordre 1 ainsi que du signal non diffracté. Le pas temporel entre chaque délai pompe-sonde est de 10 fs. Les différentes courbes expérimentales résultent d’une moyenne de 5 acquisitions, ce qui revient à une acquisition totale de 6250 tirs laser à chaque délai pompe-sonde. Le temps zéro de la dynamique a été repéré à l’aide du signal d’harmoniques paires. La variation de ce signal au cours du temps fournit alors une trace d’intercorrélacion de type gaussienne. En réalisant un ajustement gaussien de cette trace, nous déterminons de manière exacte le temps zéro de la dynamique. Nous avons également pris en compte les effets de cette intercorrélacion sur les évolutions des signaux harmoniques diffractés et non-diffractés. Avec ces différents aspects pris en compte, on remarque un comportement similaire au niveau de l’évolution du signal des quatre harmoniques considérées. On observe ainsi durant les 20 premières femtosecondes une forte décroissance du signal au niveau de l’ordre zéro de diffraction, qui est ensuite suivie d’une oscillation avec un maximum autour de 65 fs et d’un minimum à 130 fs. La faible remontée du signal que l’on observe par la suite est liée à la dynamique de dissociation, étant donné notre distribution d’excitation à 400 nm. L’efficacité de diffraction montre un comportement inverse, avec deux maxima à 15 fs et 120 fs et un minimum autour de 60 fs. Le contraste entre maxima et minima est meilleur pour l’efficacité de diffraction que pour l’ordre zéro, ce qui montre encore une fois un des avantages de la technique de réseaux transitoires.

Les résultats observés sont en assez bon accord avec ceux réalisés dans le travail de collaboration avec Ottawa [Wörner 11]. Cependant, on remarque de légères différences, notamment au niveau du nombre d’oscillations observées sur le signal diffracté (deux et non trois), ainsi qu’au niveau de l’ordre zéro de diffraction, où l’on observe également la dynamique. Enfin, la position exacte des minima et maxima diffère légèrement de celles mesurées à Ottawa. De façon à comprendre ces légères différences, avant de comparer nos résultats au modèle théorique, nous avons effectué une étude expérimentale plus poussée,

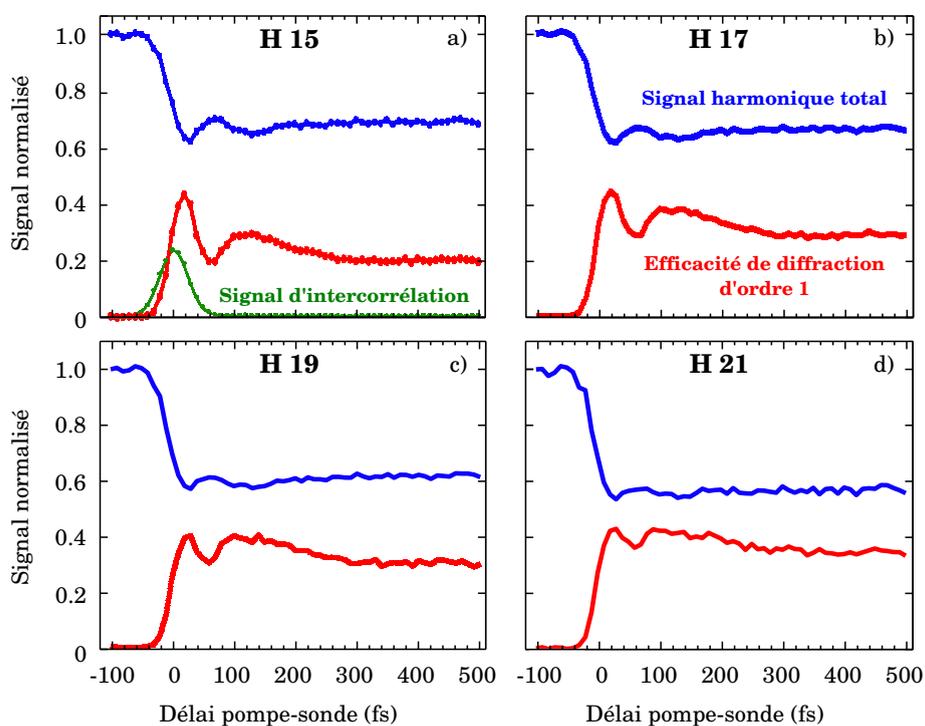


FIGURE 2.16 – Évolution du signal harmonique total (bleu) et de l'efficacité de diffraction d'ordre 1 (rouge, multiplié par 20) en fonction du délai pompe-sonde pour les harmoniques 15 (a), 17 (b), 19 (c) et 21 (d). En vert est représentée sur la figure (a) la trace d'intercorrélacion, obtenue à partir d'un ajustement gaussien de l'harmonique 16. Énergie par impulsion de bras pompe : $20 \mu\text{J}$.

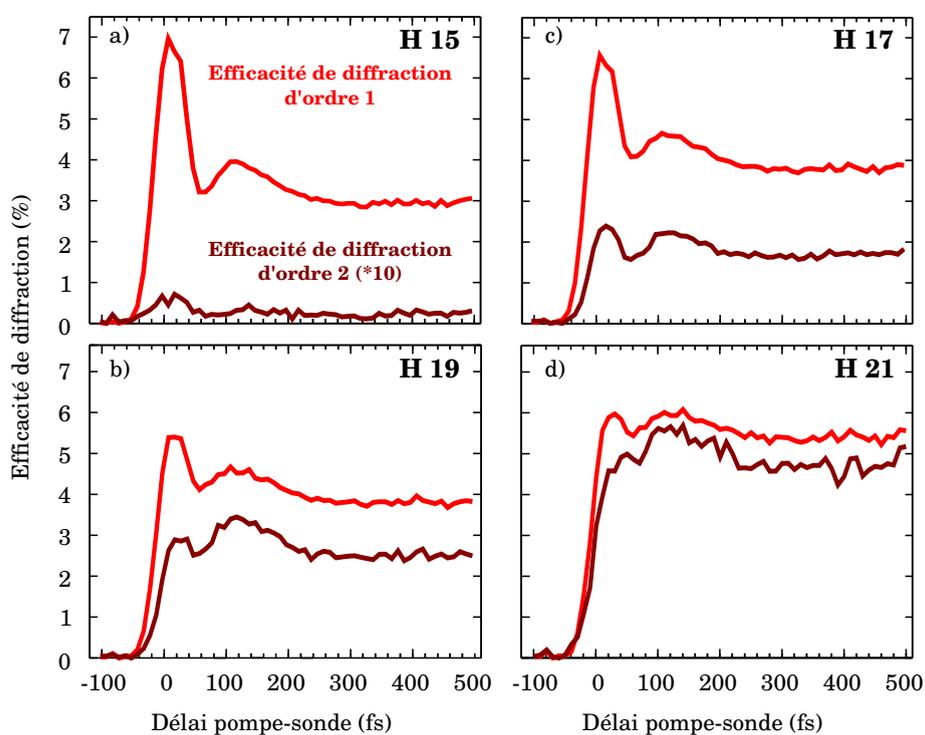
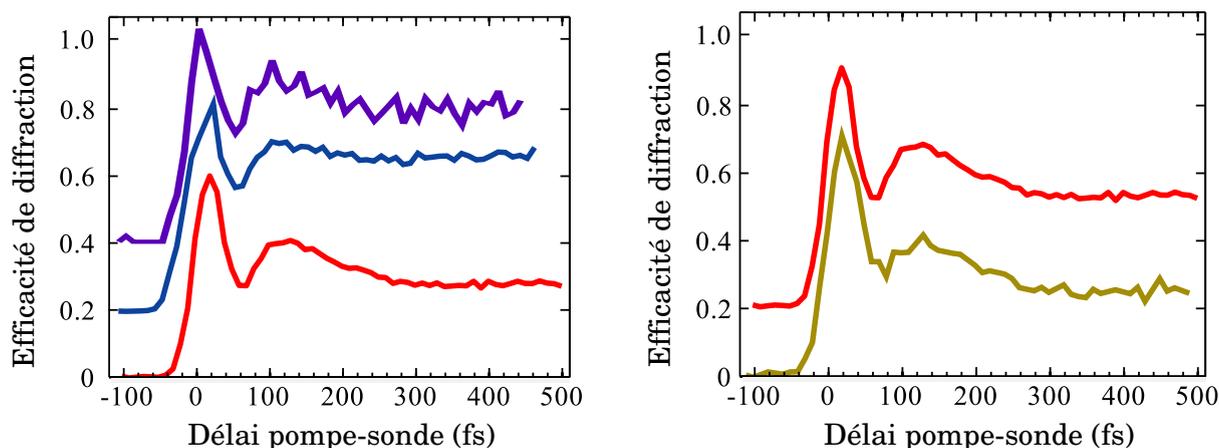


FIGURE 2.17 – Évolution de l'efficacité de diffraction d'ordre 1 (rouge) et 2 (marron, multiplié par 10) en fonction du délai pompe-sonde pour les harmoniques 15 (a), 17 (b), 19 (c) et 21 (d). Énergie par impulsion de bras pompe : $30 \mu\text{J}$.

en jouant sur les paramètres expérimentaux comme l'énergie et la longueur d'onde d'excitation, ou la température rotationnelle du milieu moléculaire. Nous avons ainsi réalisé plusieurs acquisitions pour des énergies pompe allant de 10 μJ par impulsion à 30 μJ . Pour les énergies de 30 μJ , on observe l'apparition de signal de diffraction d'ordre 2, dont nous avons étudié l'évolution temporelle au cours de la dynamique. La figure 2.17 trace l'évolution de l'efficacité de diffraction pour les ordres 1 et 2, en fonction du délai pompe-sonde. On remarque que la dynamique est identique pour les deux ordres, mis à part un contraste entre les modulations qui diffère. Cela signifie que la diffraction d'ordre 2 qui est observée provient d'une saturation de l'excitation et non d'une transition multiphotonique. De même, la comparaison de cette acquisition où l'excitation est saturée, avec celle de la figure 2.16 donne des positions de maxima et minima identiques, ce qui indique que la dynamique ne dépend pas de l'énergie d'excitation. Les acquisitions effectuées à énergies pompe moins élevées (10 μJ par exemple) confirment cette observation.

On s'intéresse maintenant à l'étude de la dynamique en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Plusieurs acquisitions ont été réalisées en faisant varier la longueur d'onde d'excitation entre 392 nm et 400 nm. De manière similaire aux simulations semi-classiques, aucune différence n'a été observée sur la dynamique à l'échelle femtoseconde. Les résultats expérimentaux sont reportés figure 2.18a. Enfin, nous nous sommes intéressés à une éventuelle dépendance de la dynamique vis-à-vis de la température rotationnelle du milieu moléculaire. En effet, les couplages rovibroniques étant souvent importants aux longues distances interatomiques, on pourrait s'attendre à voir un effet de la température rotationnelle sur la dynamique faisant intervenir la géométrie de la molécule. Aussi, nous avons utilisé une seconde vanne pulsée (vanne *Even-Lavie*), dont la température rotationnelle du jet est attendue être moins élevée. Les résultats sont présentés figure 2.18b. Une fois de plus, nous ne voyons aucune différence au niveau de la dynamique femtoseconde.



(a) Étude en longueur d'onde : 400 nm (courbe rouge), 395 nm (courbe bleue), 392 nm (courbe violette).

(b) Étude au niveau de la température rotationnelle du jet moléculaire. Courbe rouge : jet issu de la *General Valve*, de température rotationnelle plus élevée. Courbe kaki : jet issu d'une vanne *Even-Lavie*, de température rotationnelle moins élevée.

FIGURE 2.18 – Évolution de l'efficacité de diffraction en fonction du délai pompe-sonde dans différentes conditions expérimentales.

2.4 Comparaison avec la théorie et interprétation des résultats

2.4.1 Comparaison avec la théorie

Les résultats expérimentaux présentés ci-dessus montrent une efficacité de diffraction dont l'évolution en fonction du délai pompe-sonde peut être directement reliée aux résultats théoriques, obtenus par simulations semi-classiques. En effet, la première oscillation observée sur l'efficacité de diffraction est superposable à l'évolution de la population P_1 du premier état excité, avec un maximum et un minimum pour les mêmes délais, respectivement autour de 20 fs et de 60 fs. Inversement, l'angle \widehat{ONO} moyenné sur les différentes trajectoires présente une évolution contraire, avec un premier minimum autour de 30 fs et un maximum à 60 fs. L'évolution du signal harmonique et en particulier celle de l'efficacité de diffraction peut donc être liée soit au transfert de population à travers l'intersection conique, soit à une modification de la géométrie de la molécule. De façon à déterminer lequel des deux aspects joue un rôle majeur vis-à-vis du signal harmonique généré, nous avons établi un modèle simple permettant de calculer le champ harmonique rayonné par la molécule excitée.

2.4.2 Calcul du champ harmonique émis

Comme discuté dans le chapitre 1, le champ harmonique rayonné résulte de la succession de trois processus : l'ionisation en champ fort, la propagation des électrons dans le continuum de l'espèce ionisée, et le dipôle de recombinaison de ces électrons avec le cœur ionique de l'espèce considérée. Le modèle que nous avons établi prend en compte ces trois processus. Les taux d'ionisation ainsi que les dipôles de recombinaison ont déjà été calculés dans les travaux antérieurs [Wörner 11] pour trois géométries différentes de la molécule au niveau de l'angle \widehat{ONO} (85° , 102° et 134°). Ces éléments ont été calculés aussi bien pour l'état fondamental que pour le premier état excité, et ceci en tenant compte des différents canaux d'ionisation. En revanche, les calculs ne prennent pas en compte la variation des distances interatomiques R_1 et R_2 . Nous réutilisons ces données pour notre modèle, en les interpolant pour des valeurs intermédiaires au niveau de l'angle \widehat{ONO} . Nous considérons dans le modèle uniquement les variations d'angle \widehat{ONO} , en intégrant les variations de distances interatomiques le long des coordonnées R_1 et R_2 , étant donné le manque de données concernant ces dernières. Les effets de propagation de l'électron dans le continuum sont pris en compte en étudiant la phase acquise par la molécule entre le moment où cette dernière est ionisée et celui où l'électron recombine. Cette phase accumulée s'écrit [Kanai 07, Smirnova 09b] :

$$\varphi = \Delta I_p \tau \quad (2.10)$$

avec ΔI_p la différence de potentiel d'ionisation entre l'état considéré au moment de la recombinaison et l'état fondamental, et τ le temps de parcours de l'électron (ici, 1, 2 fs pour l'harmonique 17). Or, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.1a, les surfaces de potentiel dépendent de la géométrie de la molécule, ainsi que celle du cation NO_2^+ , ce qui induit une variation du potentiel d'ionisation. Au final, la phase φ va varier au cours de la dynamique et il est important de considérer cet effet dans les calculs. En utilisant les

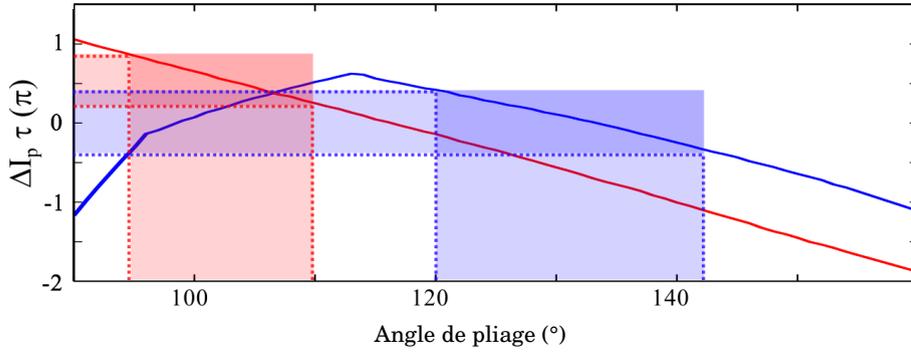


FIGURE 2.19 – Évolution de la phase φ accumulée par la molécule entre l’instant d’ionisation et l’instant de recombinaison. L’ionisation depuis la surface de l’état 1 est représentée en bleu et celle depuis la surface de l’état 2 en rouge. Les régions colorées correspondent aux angles autour desquels la majeure partie des trajectoires évoluent.

surfaces de potentiel de l’ion NO_2^+ fournies par [Arasaki 10], nous avons calculé cette phase pour différentes valeurs d’angle $\widehat{\text{ONO}}$. La figure 2.19 montre les variations de cette phase en fonction de l’angle $\widehat{\text{ONO}}$. Les valeurs d’angles explorées par les différentes trajectoires au cours du temps (cf figure 2.4b) sont représentées par une région teintée en bleu pour les trajectoires évoluant sur la surface de potentiel 1 (surface comprenant l’état fondamental) et une autre teintée en rouge pour celles évoluant sur la surface de potentiel de l’état 2 (état excité). On remarque que la phase varie de manière linéaire au sein de ces deux régions.

En tenant compte de ces différentes considérations, les intensités I_0 et I_1 du rayonnement harmonique non-diffracté et diffracté peuvent s’écrire selon [Wörner 11] :

$$I_0(t) \propto \left| \int ((1-r)d_0 + rW_1(\theta, t)d_1(\theta) + rW_2(\theta, t)d_2(\theta)) d\theta \right|^2 \quad (2.11)$$

et

$$I_1(t) \propto \frac{1}{4} \left| \int (rW_1(\theta, t) [d_1(\theta) - d_0] + rW_2(\theta, t) [d_2(\theta) - d_0]) d\theta \right|^2 \quad (2.12)$$

avec r le taux d’excitation moléculaire, d_0 le moment dipolaire harmonique des molécules non excitées, $d_{1,2}$ le moment dipolaire complexe pour l’émission harmonique depuis l’état 1, et respectivement 2, et $W_{1,2}$ l’ensemble de trajectoires dépendant du temps et de l’angle $\theta = \widehat{\text{ONO}}$, et évoluant sur les surfaces de potentiel 1 ou 2. Cet ensemble de trajectoires est calculé à partir des simulations semi-classiques, en intégrant les différentes trajectoires selon les coordonnées R_1 et R_2 pour chaque délai et angle θ . La figure 2.20 de gauche représente une carte 2D montrant l’évolution de $W_1(\theta, t)$ ainsi que de $W_2(\theta, t)$ en échelle logarithmique.

De façon à prendre en compte la durée de l’impulsion harmonique, les intensités harmoniques calculées à partir des équations (2.11) et (2.12) sont convoluées par une fonction gaussienne de durée 15 fs à mi-hauteur. Le signal total ($I_0 + 2I_1$) est alors normalisé à 1 pour les délais négatifs. La figure 2.20 de droite montre la comparaison entre les intensités I_{tot} et I_1 calculées pour l’harmonique 15 et le signal expérimental, en ayant pris un taux d’excitation $r = 20\%$. On remarque que les intensités calculées sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux, aussi bien en ce qui concerne la dynamique que le contraste des

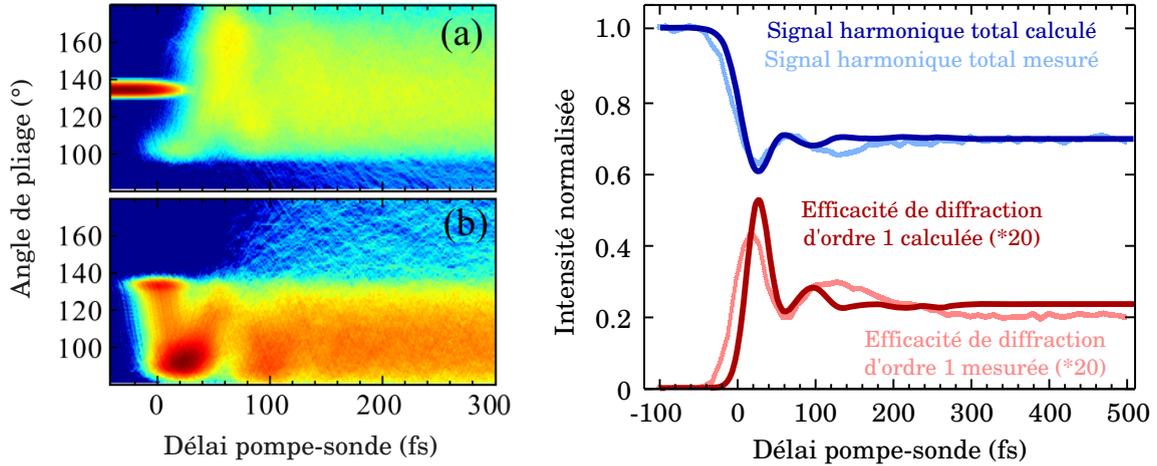


FIGURE 2.20 – Figures de gauche : Carte 2D représentant l'évolution de la distribution de trajectoires sur les surfaces diabatiques 1 (a) et 2 (b) en fonction du délai pompe-sonde et de l'angle \widehat{ONO} (échelle logarithmique). Figure de droite : Comparaison entre l'évolution temporelle du signal harmonique expérimental et celle du signal calculé à partir du modèle établi. L'efficacité de diffraction (rouge et multipliée par 20) comme le signal harmonique total ont été représentés. Les données expérimentales sont tracées en couleurs claires, et celles calculées en couleurs foncées. Comparaison effectuée au niveau de l'harmonique 15, en prenant pour le calcul un taux d'excitation moléculaire de 20 %.

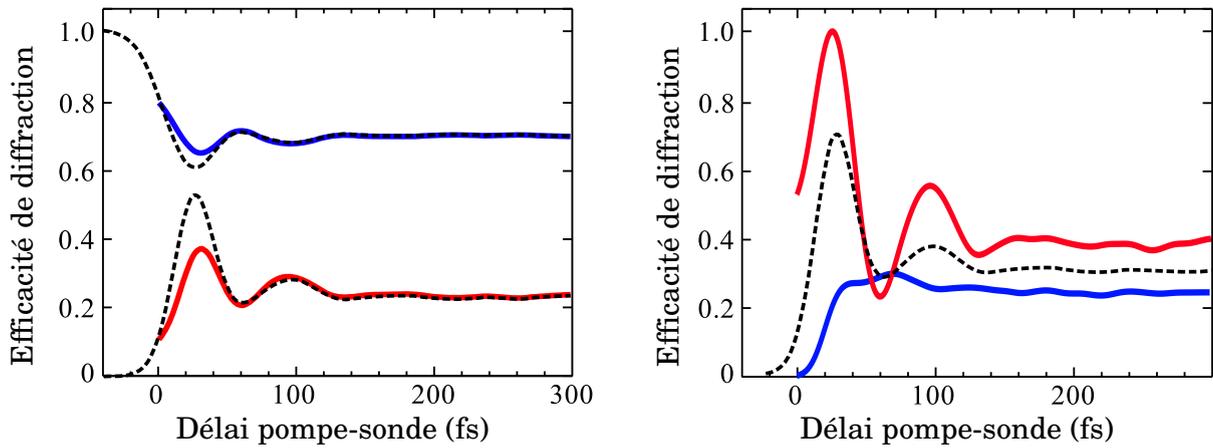
oscillations. De plus, les niveaux moyens de signal sont quasiment identiques, en particulier pour les durées aux délais longs. Les seules différences notables résident dans la période de la seconde oscillation, ainsi qu'au niveau de la position du premier maximum de l'efficacité de diffraction. Ces différences proviennent probablement du modèle qui reste relativement simple, notamment au niveau du mouvement interatomique, qui n'est pas pris en compte ici.

2.4.3 Interprétation des résultats

Maintenant que nous disposons d'un modèle qui permet de décrire relativement bien le champ harmonique rayonné par la molécule excitée au cours de la dynamique, nous pouvons agir sur les paramètres du modèle, afin d'attribuer les raisons des modulations harmoniques observées. Aussi, nous décidons de bloquer le transfert de population entre les deux surfaces de potentiel, en normalisant pour chaque délai les distributions W_1 et W_2 de trajectoires :

$$P_{1,2}(t) = \int W_{1,2}(\theta, t) d\theta = \frac{1}{2} \quad (2.13)$$

Cette normalisation nous permet d'isoler l'influence du mouvement d'angle \widehat{ONO} sur la dynamique. En réinjectant l'équation (2.13) à travers celles décrivant l'évolution de I_0 et de I_1 (équations (2.11) et (2.12)), on obtient alors l'évolution temporelle du signal harmonique total et de l'efficacité de diffraction, avec pour condition imposée des populations P_1 et P_2 égales et constantes au cours du temps. La figure 2.21a montre la comparaison entre les calculs obtenus avec cette condition et le modèle exact. On observe que les deux types de calculs donnent des résultats très similaires, excepté pour l'amplitude de la première oscillation qui est moins importante pour le calcul bloquant le transfert de population. On en conclut que le mouvement d'angle de la molécule joue un rôle notable sur les modulations



(a) Évolution temporelle du signal harmonique total (bleu) et de l'efficacité de diffraction du premier ordre (rouge) obtenues à partir du modèle en imposant sur les surfaces de potentiel 1 et 2 des populations égales et constantes au cours du temps.

(b) Évolution temporelle de l'efficacité de diffraction calculée à partir du modèle en fixant durant toute la dynamique la totalité de la population soit sur la surface de potentiel 1 ($P_1(t) = 1$ et $P_2(t) = 0$, courbe bleue), soit sur la surface de potentiel 2 ($P_1(t) = 0$ et $P_2(t) = 1$, courbe rouge).

FIGURE 2.21 – Comparaison du modèle d'émission harmonique dans une situation où aucune condition particulière n'est imposée (courbe noire en pointillés) avec des situations où le transfert de population n'est pas permis (courbes de couleurs).

du signal harmonique. On peut également chercher à étudier séparément les contributions des populations des deux surfaces de potentiel sur le signal harmonique en peuplant seulement une des deux surfaces : $P_1(t) = 1$ et $P_2(t) = 0$ ou $P_1(t) = 0$ et $P_2(t) = 1$. Les résultats sont tracés figure 2.21b. On remarque que le mouvement d'angle \widehat{ONO} induit par les trajectoires évoluant sur la surface de potentiel 2 est la principale source de modulations du signal harmonique, ce qui peut sembler étrange étant donné que les variations d'angle induites par les trajectoires évoluant sur la surface de potentiel 1 sont plus importantes (comme montré précédemment sur la figure 2.4b). Cette observation peut être expliquée par la phase $\varphi = \Delta I_p \tau$ qui varie avec la géométrie de la molécule et qui possède une influence sur le signal harmonique émis. La figure 2.22 montre la variation de l'efficacité de diffraction en fonction de cette phase. Les valeurs d'angle \widehat{ONO} explorées par les trajectoires évoluant sur les surfaces de potentiel 1 et 2 sont représentées respectivement par des zones bleue et rouge. On observe que les variations de l'efficacité de diffraction sont nettement plus importantes dans la région concernée par la surface de potentiel 2 que dans celle concernée par la surface 1. Cette observation pourrait être la raison qui explique pourquoi la dynamique de trajectoires évoluant sur la surface 2 affecte plus les modulations du champ harmonique que celle des trajectoires évoluant sur la surface 1. Toutefois, il est possible que dans certaines conditions, une phase supplémentaire intervienne, si bien que la dynamique induite par la surface 1 domine le signal harmonique. Dans un tel cas, le contraste des modulations du signal harmonique se retrouve fortement réduit. C'est peut-être l'une des raisons expliquant pourquoi le contraste des oscillations observées expérimentalement est moins important pour les hautes harmoniques (ordres 19 et 21) que pour l'harmonique 15 (cf figure 2.16).

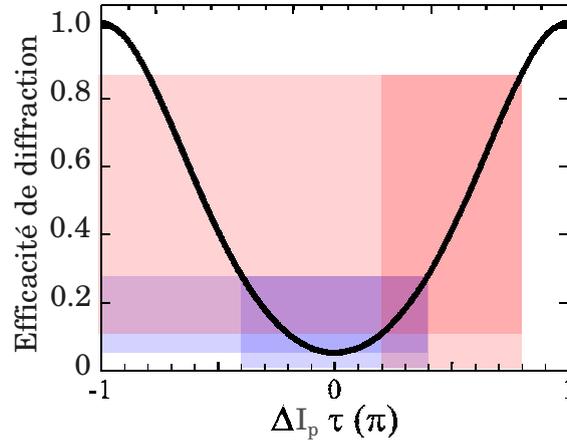


FIGURE 2.22 – Évolution de l’efficacité de diffraction en fonction de la phase en $\Delta I_p \tau$. Les angles explorés par les trajectoires évoluant sur les surfaces de potentiel 1 et 2 sont représentés respectivement par des zones bleue et rouge.

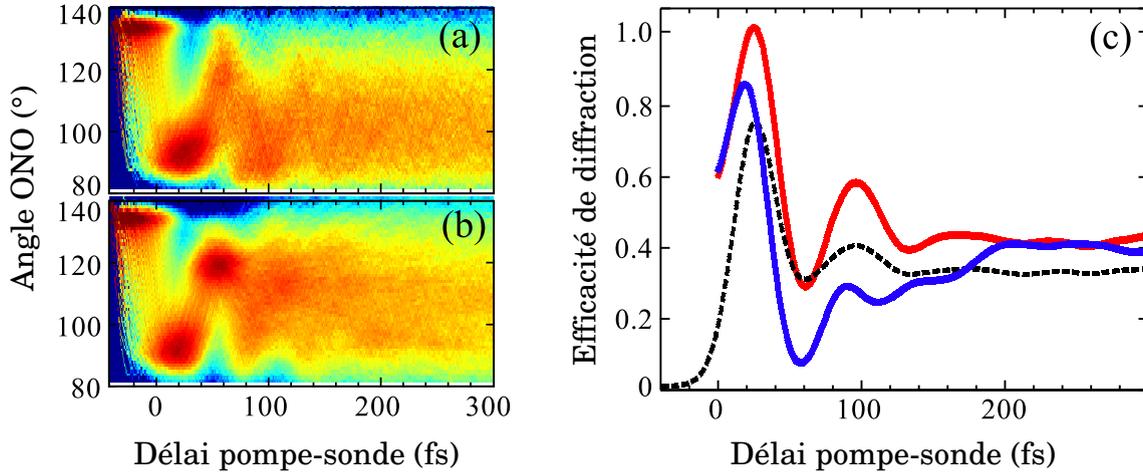


FIGURE 2.23 – Figures de gauche : Cartes 2D représentant l’évolution de la distribution de trajectoires sur la surface 2, dans une situation où $P_2(t) = 1$ avec un couplage entre les deux surfaces autorisé (figure *a*), et dans une autre situation où le couplage n’est pas pris en compte (figure *b*). Figure de droite : Évolution de l’efficacité de diffraction d’ordre 1 avec (courbe rouge) et sans couplage (courbe bleue).

Nous venons de voir que les modulations du champ harmonique étaient principalement dues aux variations d’angles, et notamment à celles liées à une dynamique évoluant sur la surface de potentiel 2. Cependant, il est tout de même intéressant de se poser la question quant à l’influence du couplage électronique entre les deux surfaces. Pour cela, nous avons calculé la dynamique des trajectoires évoluant sur la surface de potentiel 2, en absence de couplage électronique. Dans un tel cas, la population évoluant sur la surface est constante au cours du temps et fixée à $P_2(t) = 1$. Les résultats sont représentés figure 2.23 à travers une carte 2D montrant l’évolution de $W_2(\theta, t)$ et comparés à une situation où le couplage électronique est permis mais avec une population renormalisée à chaque délai, de façon à ce qu’elle reste constante et égale à 1 au cours du temps ($P_2(t) = 1$). On remarque que les dynamiques concernant les ensembles de trajectoires $W_2(\theta, t)$ avec et sans couplage électronique sont similaires durant les 20 premières femtosecondes, ce qui indique que la topologie des surfaces est telle que le premier passage à travers l’intersection conique affecte

peu l'ensemble des trajectoires. En revanche, pour les instants proches de 60 fs, correspondant normalement au premier transfert notable de population, on observe une différence relativement marquée entre les deux cartes de trajectoires. En effet, lorsque le couplage électronique n'est pas considéré, une grande majorité des trajectoires restent confinées autour d'une géométrie favorisant des valeurs d'angle \widehat{ONO} proches de 120°. Ces trajectoires évoluent ensuite en fonction de la topologie de la surface de potentiel 2 vers des valeurs d'angle explorant une plus grande partie de l'espace des phases. Dans une situation où le couplage est permis, l'évolution des trajectoires sur la première surface de potentiel est différente, ce qui implique à chaque transfert de population des modifications au niveau des trajectoires évoluant sur la seconde surface. Aussi, pour les temps de dynamiques proches de 100 fs et correspondant au repeuplement de la surface 2, l'ensemble des trajectoires avoisine des angles de 85°, alors que ces dernières évoluent autour de valeurs d'angle de 110° lorsque le couplage n'est pas pris en compte. Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution temporelle de l'efficacité de diffraction, avec et sans couplage électronique (figure 2.23), on observe que cette dernière est relativement affectée par le couplage, en particulier au niveau de la seconde oscillation.

Ces résultats sont à comparer avec d'autres réalisés dernièrement par Kraus *et al* et basés sur la propagation de paquets d'ondes sur les surfaces de potentiel [Kraus 12]. L'étude qu'ils ont réalisée se fait alors en deux étapes, en modélisant dans un premier temps le paquet d'ondes électronique responsable du mouvement d'angle par des fonctions gaussiennes, et dans un second temps, en négligeant le mouvement d'angle pour ne prendre en compte que l'influence du transfert de populations. Le modèle sur lequel leurs calculs se sont basés est relativement similaire au nôtre, avec un calcul de l'émission harmonique tenant compte des taux d'ionisation et des dipôles de recombinaison calculés dans [Wörner 11], ainsi que des modifications de phases induites par la variation du potentiel d'ionisation. Les seconds calculs ayant donné des résultats en meilleur accord avec leur expérience, Kraus *et al* en ont conclu que les modulations du signal harmonique provenaient du transfert de populations à travers l'intersection conique. Cette interprétation est relativement différente de la nôtre, stipulant une faible influence du transfert de populations sur les modulations harmoniques. Notons que Kraus *et al* ont également réalisé des calculs 3D, tenant compte non seulement du mouvement d'angle mais aussi des variations de distances interatomiques R_1 et R_2 . En revanche, le dipôle harmonique a été considéré comme constant durant toute l'évolution de la dynamique, et seules les variations de phase dues au changement de potentiel d'ionisation ont été prises en compte. Leurs résultats de calculs n'ont pas donné présence d'oscillations franches, pouvant être assimilées à celles observées expérimentalement.

2.5 Conclusion

Nous avons montré à travers cette étude que la génération d'harmoniques d'ordres élevés pouvait être utilisée pour mesurer des dynamiques de relaxation électronique ultra-rapides au sein des molécules, et notamment des dynamiques de relaxation à travers une intersection conique au sein de la molécule de NO₂. Avant de mettre en œuvre de telles études, nous avons dans un premier temps testé notre dispositif expérimental sur la dynamique de dissociation de la molécule en NO + O, déjà observée par d'autres méthodes ne mettant

pas en jeu la génération d'harmoniques d'ordres élevés. Cette dynamique de dissociation se déroule sur une échelle de temps picoseconde et prend place lorsque l'excitation moléculaire a lieu au-dessus du seuil de dissociation, autrement dit pour des longueurs d'onde d'excitation inférieures à 397,8 nm. Nous avons ainsi mesuré une constante de temps de dissociation de 1.8 ps, ce qui est comparable aux mesures expérimentales antérieures de Ionov *et al.*

Une fois la méthode validée, nous nous sommes concentrés sur la dynamique de relaxation électronique après excitation de la molécule autour de 400 nm et révélée par la présence d'oscillations au niveau du signal harmonique, de période légèrement inférieure à 100 fs. Afin d'améliorer le contraste de la mesure, nous avons utilisé la technique de réseaux transitoires d'excitation moléculaire, permettant d'augmenter le rapport signal sur bruit, en venant mesurer le signal harmonique diffracté par le réseau de molécules excitées. La mesure a effectivement montré que la technique permettait d'obtenir des oscillations plus marquées, en particulier pour les harmoniques les plus élevées. Nous nous sommes alors intéressés à l'évolution de l'efficacité de diffraction, que nous avons définie comme le rapport d'un ordre de diffraction donné sur le signal total. L'évolution de cette efficacité de diffraction en fonction du temps sur lequel se déroule la dynamique montre deux oscillations bien marquées, et dont les caractéristiques dynamiques (période, position des maxima et minima) semblent robustes et indépendantes de l'énergie d'excitation, de la longueur d'onde d'excitation autour de 400 nm (du moment que la transition à un photon vers le premier état excité a lieu), ou encore de la température rotationnelle du jet moléculaire. Les résultats de mesures sont proches des résultats précédents obtenus lors de la campagne expérimentale effectuée en collaboration à Ottawa, mais montrent certaines différences, notamment dans le nombre d'oscillations observées (deux dans notre cas contre trois dans l'autre cas), mais aussi au niveau de la position relative des oscillations. L'étude systématique que nous avons effectuée au niveau des paramètres expérimentaux (énergie et longueur d'onde d'excitation, température rotationnelle) prouve que ces différences ne s'expliquent pas par des conditions autres au niveau du processus d'excitation. Le bon accord de nos mesures avec les modèles théoriques nous a fait penser que les différences observées provenaient probablement du fait que les mesures avaient été améliorées entre les deux campagnes expérimentales.

En plus des mesures expérimentales, des calculs semi-classiques basés sur un modèle de trajectoires à saut de surface ont été réalisés par P. Halvick *et al.*, et utilisés pour analyser l'origine des modulations observées sur le signal harmonique. Ces calculs, donnant des résultats très similaires aux calculs purement quantiques, utilisent les surfaces adiabatiques de l'état fondamental ainsi que du premier état excité, fournies par Kurkal *et al.* Un ensemble de points matériels, assimilable à un paquet d'ondes électronique est alors projeté sur la surface de potentiel de l'état excité au temps zéro de la dynamique. Les points matériels évoluent sur la surface aux temps suivants, avec possibilité de transiter au niveau de l'intersection conique vers la surface de l'état fondamental, grâce à un couplage électronique qui est pris en compte. Le suivi de l'évolution de la population des deux états au cours du temps de la réaction, donne également la présence d'oscillations (en opposition de phase pour les deux populations), et dont les caractéristiques dynamiques sont assimilables à celles mesurées expérimentalement (maxima et minima de la population de l'état excité en

phase avec ceux de l'efficacité de diffraction mesurée). De même, les simulations montrent que les variations de géométrie de la molécule au niveau de l'angle \widehat{ONO} donnent aussi des modulations au cours du temps, dont les maxima et minima sont en opposition avec ceux de l'efficacité de diffraction.

Afin d'analyser l'origine des oscillations observées dans le signal harmonique, un modèle d'émission harmonique a été créé. Ce modèle se base sur les trois étapes essentielles du processus de génération d'harmoniques, comprenant l'ionisation tunnel, la propagation dans le continuum du paquet d'ondes électronique ionisé, et la recombinaison radiative de ce dernier avec l'ion parent. En raison du manque de données concernant les calculs de taux d'ionisation ainsi que de recombinaison, le modèle ignore les variations de distances interatomiques entre l'atome d'azote central et les deux autres atomes d'oxygène, ces dernières étant intégrées le long des coordonnées R_1 et R_2 . En utilisant les simulations semi-classiques, le modèle permet d'obtenir les évolutions temporelles des intensités harmoniques diffractées et non diffractées. Malgré un modèle approché, les résultats concernant ce dernier sont en très bon accord avec ceux expérimentaux, que ce soit au niveau de la dynamique ou de la quantité moyenne de signal. Nous avons alors joué sur les paramètres du modèle, en bloquant dans un premier temps le transfert dynamique de populations entre les deux états. Cela nous a permis d'observer que les variations d'angles de la molécule jouaient un rôle considérable au niveau des modulations de l'efficacité de diffraction. De plus, nous avons vu en fixant de manière continue dans le temps toute la population dans seulement un des deux états (et inversement) que l'évolution du paquet d'onde sur la surface de potentiel de l'état excité avait beaucoup plus d'impact sur le contraste des oscillations que l'évolution du paquet d'onde sur la surface de l'état fondamental. Dans un second temps, nous avons étudié l'effet du couplage électronique sur les modulations harmoniques, de façon à évaluer l'influence de l'intersection conique. Les calculs montrent que le couplage électronique possède également son importance vis-à-vis des modulations puisque qu'une annulation de ce dernier mène à une modification relativement importante de la dynamique. Nous en concluons donc qu'aussi bien la variation de géométrie que le couplage électronique sont responsables des oscillations du signal harmonique. Cela prouve donc une certaine sensibilité de la génération d'harmoniques d'ordres élevés à la relaxation électronique à travers l'intersection conique, qui n'est cependant pas totale puisque que nous avons vu que le transfert de population n'avait pas un rôle notable dans les modulations observées.

Enfin, à travers l'approche pompe-sonde que nous avons utilisée, il est intéressant de faire remarquer que nous avons été sensibles uniquement au fondamental et au premier état excité de la molécule. Pourtant, il est connu que l'excitation à 400 nm de niveaux supérieurs peut facilement être atteinte, sans nécessiter d'éclairement d'excitation supérieur au nôtre. Nous expliquons cela par la particularité du processus de génération, qui est à priori moins efficace depuis les états haut en énergie, du fait de l'ionisation qui est plus facilement atteinte, et cela avant même que l'éclairement de génération puisse être suffisant pour y générer un rayonnement harmonique. Toutefois, il faut garder à l'esprit que la géométrie des orbitales joue également un rôle essentiel dans l'efficacité de génération. Ces deux arguments sont à considérer et vont dépendre du système étudié. Aussi, dans une molécule donnée, il est envisageable que certains états plus hauts en énergie que d'autres aient une contribution au signal harmonique plus forte que ces derniers, en raison d'une géométrie

d'orbitale favorisant la génération depuis ces états. Dans le cas de la molécule de NO_2 , il semblerait que les orbitales de Dyson du fondamental ainsi que du premier état excité aient une contribution suffisamment importante au processus de génération pour masquer celle d'états plus élevés.

CHAPITRE 3

DÉVELOPPEMENT D'UN SPECTROMÈTRE D'IMAGERIE DES VECTEURS VITESSES

3.1 Introduction

Les spectromètres d'imagerie des vecteurs vitesses, ou *velocity map imaging spectrometers* (VMIS) sont des spectromètres de masse couramment utilisés en technique d'imagerie d'ions ou d'électrons [Ashfold 06, Whitaker 03]. Ces spectromètres sont basés sur le montage initial de Wiley et McLaren [Wiley 55], développé dans les années 50 et utilisant deux champs d'accélération afin de gagner en résolution en masse. Les champs électriques sont créés par l'intermédiaire de trois électrodes, dont deux grilles permettant de laisser passer les ions au travers du maillage (cf figure 3.1). Dans la fin des années 80, Chandler et Houston améliorent le spectromètre en utilisant un détecteur sensible à la position d'impact des espèces chargées [Chandler 87], définissant ainsi l'imagerie d'ions ou d'électrons. Il devient alors possible de remonter aux distributions énergétiques et angulaires des espèces issues de réactions de photofragmentation et de photoionisation. Le principe de la méthode consiste à projeter sur le détecteur plan le nuage ionique/électronique créé lors de l'interaction. Les distributions énergétiques et angulaires sont alors obtenues par traitement de l'image de détection, notamment en utilisant une opération mathématique de reconstruction (généralement une *inversion d'Abel*).

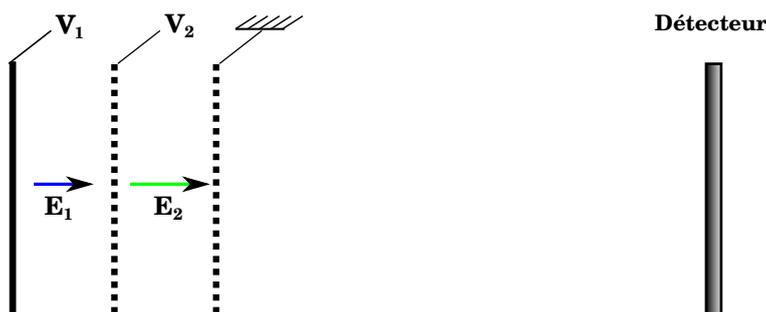


FIGURE 3.1 – Schéma du spectromètre conçu par Wiley et McLaren.

En 1997, Eppink et Parker [Eppink 97] apportent une modification notable à l'instrument en remplaçant la grille par une paire d'électrodes percées d'un trou au centre, et

constituant ainsi une lentille électrostatique permettant de focaliser en un point du détecteur des ions/électrons de même vecteur vitesse, mais générés en des lieux différents. Il en résulte une image de détection plus nette et par conséquent, d'une amélioration de la résolution en énergie. De plus, la collection des particules, réduite par la transmittance de la grille, se retrouve augmentée avec une détection quasiment totale des 4π sr émis. Le terme de *Velocity Map Imaging* (VMI) est alors employé pour les méthodes expérimentales mettant en jeu ce nouveau type de spectromètre.

3.2 Principe de fonctionnement

3.2.1 Description de l'appareil

Dans sa version la plus basique, le spectromètre VMI incorpore trois électrodes parallèles au plan du détecteur, et constituant le cœur de l'instrument. L'interaction entre les photons et le système moléculaire étudié se fait à l'aide d'un laser polarisé linéairement (polarisation orthogonale à l'axe de *temps de vol*) et d'un jet moléculaire. Le faisceau laser croise le jet moléculaire au sein du spectromètre entre les deux premières électrodes, entre lesquelles un champ électrique est appliqué. L'intersection du laser avec le jet moléculaire définit un volume d'interaction où les espèces atomiques ou moléculaires sont ionisées. Ces dernières (ou les électrons éjectés), forment alors un nuage d'espèces chargées qui évolue en fonction de leur vitesse d'éjection¹.

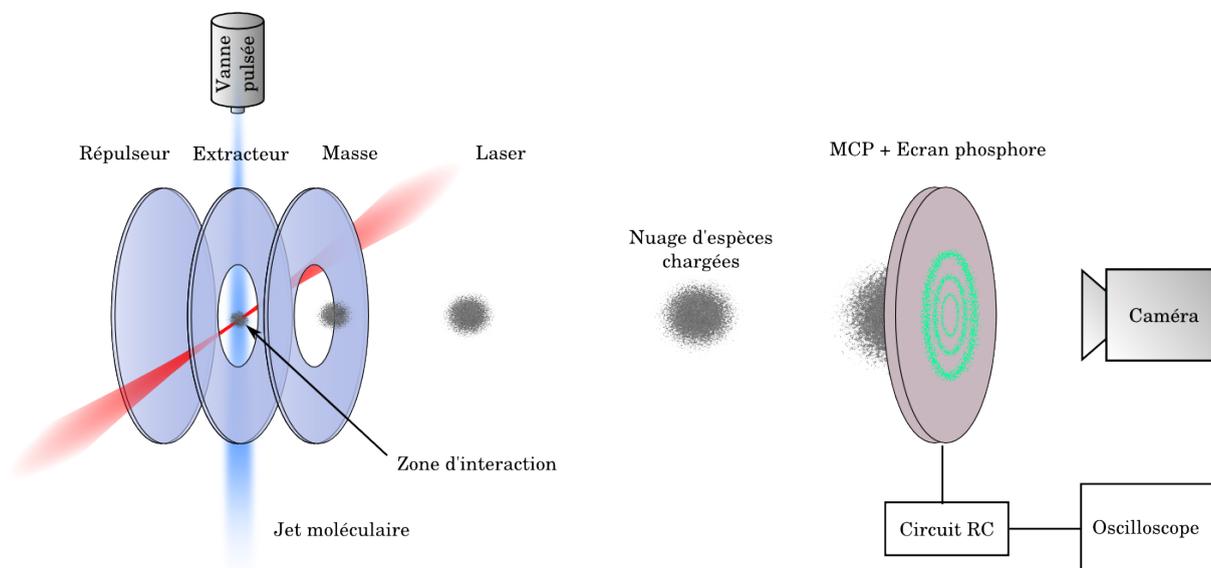


FIGURE 3.2 – Schéma représentatif d'un spectromètre VMI

Le champ électrique appliqué entre les deux premières électrodes est choisi de telle façon que le nuage électronique/ionique soit accéléré vers le détecteur. Ce dernier est composé

1. Le mot *vitesse* se réfère ici au vecteur vitesse et non à la norme du vecteur. On entend donc par ce mot non seulement la norme de la vitesse de l'espèce considérée mais aussi la direction d'éjection.

de galettes de micro-canaux, d'un écran phosphore et d'une caméra. En fonction de la polarité des tensions exercées sur les électrodes, on projette sur le détecteur soit les ions², soit les électrons. En raison de sa nature répulsive, l'électrode la plus éloignée du détecteur (électrode portée au plus haut potentiel) est appelée *répulsEUR* (ou *repeller* en anglais). De manière analogue, l'électrode intermédiaire est appelée *extractEUR*. La dernière électrode est portée à un potentiel nul, de façon à laisser librement évoluer le nuage électronique/ionique vers le détecteur. Elle est donc dénommée *électrode de masse*. Les électrodes *d'extraction* et de *masse* sont toutes deux percées d'un trou, permettant de créer l'effet de lentille électrostatique en laissant fuir les lignes de champ électrique. Ce trou doit être suffisamment large pour laisser passer le nuage ionique/électronique. La figure 3.2 illustre la description faite juste au-dessus.

Comme dans la version d'origine de Chandler et Houston, on peut distinguer dans le spectromètre VMI deux zones de dynamique différente pour les espèces chargées. La première zone est délimitée par l'électrode de répulsion et celle de masse. Elle correspond à un mouvement d'accélération des particules³. La seconde zone se situe entre l'électrode de masse et le détecteur. Dans cette région, le champ électrique est quasiment nul et on peut alors considérer le mouvement des particules comme uniforme. A l'image du mouvement des particules au sein du spectromètre, la distance comprise entre la zone d'interaction et le détecteur est appelée *longueur de vol* et le temps mis par ces dernières pour la parcourir *temps de vol*. Par abus de langage, on emploie souvent ce mot pour désigner *la longueur de vol*.

3.2.2 Cinématique des espèces au sein du VMIS

Maintenant que nous avons décrit brièvement le principe de fonctionnement d'un spectromètre VMI, nous allons traiter tout au long de ce paragraphe le mouvement des particules au sein de l'instrument. Cela nous permettra de dégager les grandeurs physiques mesurées lors de la détection ainsi que leur dépendance en fonction des paramètres expérimentaux.

On considère un repère $Oxyz$ où l'axe Oz est confondu avec l'axe de temps de vol du spectromètre et les axes Ox et Oy avec les axes de propagation du faisceau laser et du jet moléculaire respectivement. Pour le moment, on s'intéresse à un cas idéal où les espèces chargées sont créées de manière ponctuelle au centre du spectromètre VMI (sur l'axe Oz), entre le *répulsEUR* et l'*extractEUR*. Pour des raisons de symétrie cylindrique (autour de l'axe Oz), le mouvement des ions/électrons peut être étudié seulement selon deux dimensions de l'espace : la direction *du temps de vol*, et une direction quelconque du plan Oxy . Par

2. On distingue deux sources possibles pour la création d'ions : l'ionisation par un ou plusieurs photons de l'espèce initiale, ou la formation de fragments moléculaires ayant perdu un ou plusieurs électrons lors de l'interaction laser/système moléculaire initial. Les ions créés sont donc forcément de charge positive.

3. Le terme particule fait référence ici à des électrons ou des ions. Nous utiliserons par abus de langage ce sens du mot dans la suite du chapitre quand nous n'aurons pas besoin de spécifier la nature des espèces, afin d'alléger le texte.

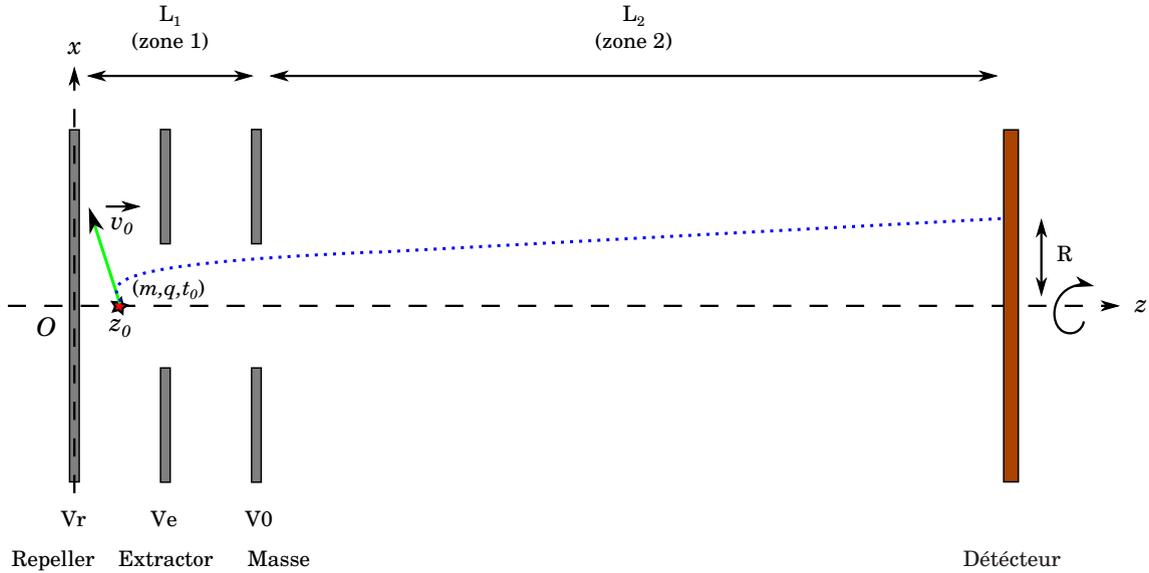


FIGURE 3.3 – Coupe bi-dimensionnelle du VMIS selon l'axe de temps de vol et une des directions transverses.

ailleurs, on se contentera dans un premier temps d'une étude simplifiée, ne faisant pas intervenir les effets de la lentille électrostatique. On entend par là que les lignes de champ électrique sont rectilignes et équidistantes entre elles, ramenant ainsi le fonctionnement du spectromètre à celui conçu par Chandler et Houston, inspiré du concept initial de Wiley et McLaren.

La figure 3.3 schématise le spectromètre et définit les notations utilisées. On y a repéré deux zones (*zone 1* et *zone 2*) correspondant respectivement au mouvement d'accélération et au mouvement libre. Soit L_1 la longueur de vol dans la première zone et L_2 celle dans la deuxième. On considère un point matériel de charge q et de masse m , créé avec une vitesse initiale \mathbf{v}_0 à l'instant t_0 et à la position z_0 , entre le *répulsEUR* et l'*extracteur*. Il est soumis essentiellement à la partie $q \times \mathbf{E}$ de la force de Lorentz (la contribution magnétique $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ résultant du champ magnétique terrestre étant négligée ici, ainsi que l'attraction gravitationnelle)⁴. Dans une telle situation, la résultante des forces exercées sur le point matériel s'écrit :

$$\Sigma \mathbf{F} = q \times \mathbf{E} = q \frac{V_R}{L_1} \mathbf{e}_z \quad (3.1)$$

où \mathbf{E} représente le champ électrique entre les électrodes de répulsion et de masse et V_R le potentiel appliqué sur l'électrode de répulsion. En utilisant les lois de la mécanique classique, on peut alors décomposer le mouvement du point matériel selon les trois directions de l'espace.

4. Lorsque les espèces ont des vitesses importantes, ce qui peut être le cas de certains photoélectrons très énergétiques, la contribution magnétique de la force de Lorentz n'est plus négligeable et peut induire des effets indésirables. C'est une des raisons pour laquelle on utilise souvent des blindages magnétiques, afin que le mouvement des électrons ne soit pas perturbé par des champs parasites.

Sensibilité à la masse

En projetant l'équation du mouvement sur l'axe Oz , on montre que la composante z de la vitesse du point matériel dans la première zone s'écrit :

$$v_{1z} = \frac{qV_R}{mL_1}t + v_{0z} = \frac{qV_R}{mL_1}t + \sqrt{\frac{2E_{k0z}}{m}} \quad (3.2)$$

avec t le temps écoulé depuis l'instant initial, v_{0z} la vitesse initiale selon z du point matériel et E_{k0z} l'énergie cinétique reliée à la composante v_{0z} et que l'on définit par $E_{k0z} = \frac{1}{2}mv_{0z}^2$. On s'intéresse alors à la vitesse acquise par le point matériel au moment où il franchit l'électrode de masse et sort de la zone d'accélération. En notant t_1 le temps mis par ce dernier pour traverser L_1 , on peut montrer que la vitesse à cet instant s'écrit :

$$v_{1z}(t_1) = \sqrt{\frac{2qV_R}{m} \left(1 - \frac{z_0}{L_1}\right) + \frac{2E_{k0z}}{m}} \quad (3.3)$$

En prenant des valeurs expérimentales usuelles (potentiels d'accélération de quelques kV, énergies cinétiques de quelques eV et $\frac{z_0}{L_1}$ égal à 0.25), on voit que la contribution liée à l'énergie cinétique initiale est trois ordres de grandeurs plus faible que celle liée à l'accélération par le champ électrique. Il est donc possible de négliger la vitesse initiale selon z de l'espèce chargée considérée. Cela signifie que deux électrons ou deux ions de même nature (en masse et en charge) arriveront en fin de zone d'accélération au même instant et avec la même vitesse en z , même s'ils sont émis avec une direction opposée. Cette approximation reste valable, tant que les espèces chargées sont émises avec de faibles énergies, ce qui est vrai dans le cas des ions. Pour les électrons, en fonction de la situation, il est possible que ces derniers soient émis avec des énergies cinétiques dépassant la centaine d'électron-volts. L'approximation est alors à reconsidérer puisque que le terme de déplacement électrostatique n'est plus que d'un ordre de grandeur supérieur au terme relié à la vitesse initiale. L'utilisation de tensions de répulsion allant jusqu'à 10 kV permet, entre autres, de lever cette contrainte. Dans notre cas d'étude, on se contentera d'énergies restant inférieures à la centaine d'électron-volts et le temps mis par les ions/électrons pour parcourir la zone d'accélération s'écrit finalement :

$$t_1 = A \times L_1 \sqrt{\frac{2m}{qV_R}} \quad (3.4)$$

avec $A = \sqrt{\frac{L_1 - z_0}{L_1}}$, une constante dépendant de la position de la zone d'interaction par rapport au *répulsEUR* ainsi que de la distance entre ce dernier et l'électrode de masse.

On s'intéresse maintenant au temps d'arrivée des ions/électrons sur le détecteur. En entrant dans la zone de mouvement libre, les espèces chargées ne sont soumises à aucune force et leur mouvement dépend seulement de leur vitesse $v_{1z}(t_1)$ acquise durant la traversée de la première zone. Le temps mis par celles-ci pour traverser la deuxième zone s'écrit donc :

$$t_2 = \frac{L_2}{A} \sqrt{\frac{m}{2qV_R}} \quad (3.5)$$

Finalement, le temps de vol total des ions ou des électrons au sein du spectromètre vaut $T_{OF} = t_1 + t_2$. Généralement, on a $L_2 \gg L_1$, ce qui permet de simplifier l'expression du temps de vol en :

$$T_{OF} = t_1 + t_2 \approx t_2 = \frac{L_2}{A} \sqrt{\frac{m}{2qV_R}} \quad (3.6)$$

On observe que cette durée de vol est une fonction de la masse et de l'état de charge des espèces considérées. Connaissant les paramètres du spectromètre ainsi que l'état de charge de l'espèce ionisée, on est capable de remonter à sa masse et de déterminer ainsi sa nature. Le VMIS possède donc, tout comme le montage de Wiley et McLaren, une fonctionnalité de spectromètre de masse. La résolution en masse de l'appareil s'obtient alors en dérivant l'expression (3.6) par rapport à la masse :

$$\Delta m = \frac{2A}{L_2} \sqrt{2mqV_R} \Delta T \quad (3.7)$$

ce qui donne :

$$\frac{\Delta m}{m} = 2 \frac{\Delta T}{T} \quad (3.8)$$

avec $\Delta T/T$ la résolution temporelle du spectromètre, qui dépend de l'électronique de détection et de mesure utilisée (temps de réponse des galettes de micro-canaux, du montage capacitif utilisé pour prélever le signal sur ces dernières, et résolution temporelle de l'oscilloscope en ce qui concerne la conversion du signal analogique en numérique). On remarque que Δm est inversement proportionnel à la *longueur de vol* L_2 du spectromètre et augmente pour des masses élevées et des tensions d'accélération importantes. Aussi, on distinguera plus facilement des masses proches lorsque ces dernières sont de faible valeur et pour une *longueur de vol* L_2 élevée.

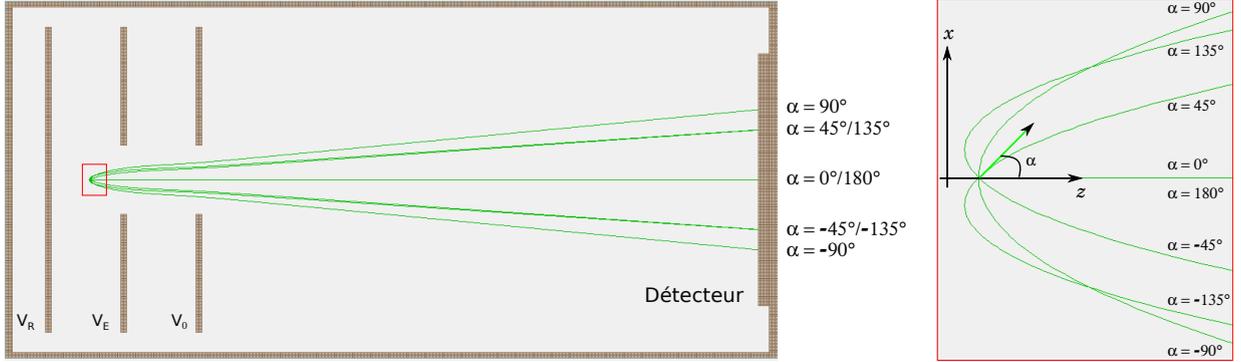
Sensibilité aux vitesses d'éjection

Nous avons montré dans le paragraphe précédent, en projetant l'équation du mouvement sur l'axe de *temps de vol*, l'expression du temps que mettaient les espèces à parcourir le spectromètre. Nous allons ici projeter l'équation sur un des axes transverses, afin de faire apparaître l'expression de l'énergie cinétique d'émission dans cette direction.

On considère donc une direction quelconque $O\rho$ du plan Oxy . Cette direction est orthogonale au champ \mathbf{E} qui est orienté selon l'axe Oz et les particules ne sont alors soumises à aucune force selon $O\rho$, impliquant un mouvement libre dépendant des seules conditions initiales. Ainsi, la vitesse selon l'axe $O\rho$ des espèces en jeu est constante et vaut $v_{0\rho} = \sqrt{2E_{k0\rho}/m}$ où $E_{k0\rho}$ est définie par $E_{k0\rho} = E_{k0} \sin(\alpha_0)$ avec α_0 l'angle d'éjection initial par rapport à Oz . Au moment où ces espèces viendront impacter le détecteur, elles auront parcouru par rapport au centre du détecteur une distance :

$$\rho(T_{OF}) = \sqrt{\frac{2E_{k0\rho}}{m}} T_{OF} = \frac{L_2}{A} \sqrt{\frac{E_{k0\rho}}{qV_R}} = N \sqrt{E_{k0} \sin(\alpha_0)} \quad (3.9)$$

avec $N = \frac{L_2}{A\sqrt{qV_R}}$ une constante de dilatation, dépendant de la géométrie du spectromètre ainsi que des paramètres électrostatiques du problème (potentiel d'accélération et état de



(a) Vue d'ensemble du VMIS. Les électrons émis symétriquement par rapport au plan du détecteur impactent ce dernier au même point.

(b) Agrandissement autour de la zone d'émission.

FIGURE 3.4 – Simulation sous SIMION des trajectoires au sein d'un VMIS de 8 électrons émis avec une énergie de 10 eV pour des angles de 0° , $\pm 45^\circ$, $\pm 90^\circ$, $\pm 135^\circ$ et 180° . Les tensions d'accélération utilisées sont respectivement de -2 kV et de -1,4 kV pour le répulseur et l'extracteur.

charge de l'espèce). La connaissance de ces paramètres permet alors de remonter à $E_{k0\rho}$. La figure 3.4 illustre une situation où huit particules sont émises avec une énergie cinétique E_{k0} identique mais avec des directions d'éjection différentes. On observe que les différentes particules impactent le détecteur en des points différents, excepté celles qui sont émises de manière symétrique par rapport au plan Oxy , puisque les valeurs de $\sin(\alpha_0)$ sont égales dans ce cas là. On remarque par ailleurs que l'équation (3.9) ne permet pas de revenir directement à E_{k0} , l'énergie cinétique initiale d'émission puisqu'elle fait intervenir à la fois E_{k0} et α_0 à travers l'expression de $E_{k0\rho}$. Cependant, il est possible de contourner cette redondance en travaillant avec une statistique de détection élevée. En prenant par exemple une émission isotrope de particules avec les mêmes énergies d'éjection, le nuage électronique/ionique s'apparente à une sphère électronique venant s'écraser sur le détecteur selon la direction Oz . On comprend bien que la densité d'impacts sur le détecteur sera plus importante au niveau des "pôles" de la sphère qu'au niveau de l'équateur (cf figure 3.5). La figure 3.5 de droite représente le nombre d'impacts détectés dans une dimension du détecteur (axe Ox par exemple) en fonction de la distance au centre du détecteur. Cette fonction est piquée au niveau des "pôles" de la sphère, pour une valeur par rapport au centre du détecteur correspondant au rayon de la sphère. La mesure du rayon de la sphère donne alors $\rho(T_{OF})$ pour les espèces émises orthogonalement à la direction de vol et permet ainsi de s'affranchir du paramètre α_0 . L'équation reliant le rayon de la sphère à l'énergie d'émission est donc donnée par la relation suivante :

$$R = N\sqrt{E_{k0}} \quad (3.10)$$

Dans le cas d'une projection 2D, l'image donnée par le détecteur s'apparente à un disque dont le signal, intense en périphérie, décroît progressivement en direction du centre. Lorsque les espèces sont émises avec plusieurs énergies différentes, l'image est composée de plusieurs disques dont le rayon dépend de l'énergie d'émission (cf figure 3.6a). Si la direction d'émission n'est pas isotrope mais présente une direction privilégiée avec une certaine distribution autour de cette direction, l'image donnée par le détecteur correspond à une portion

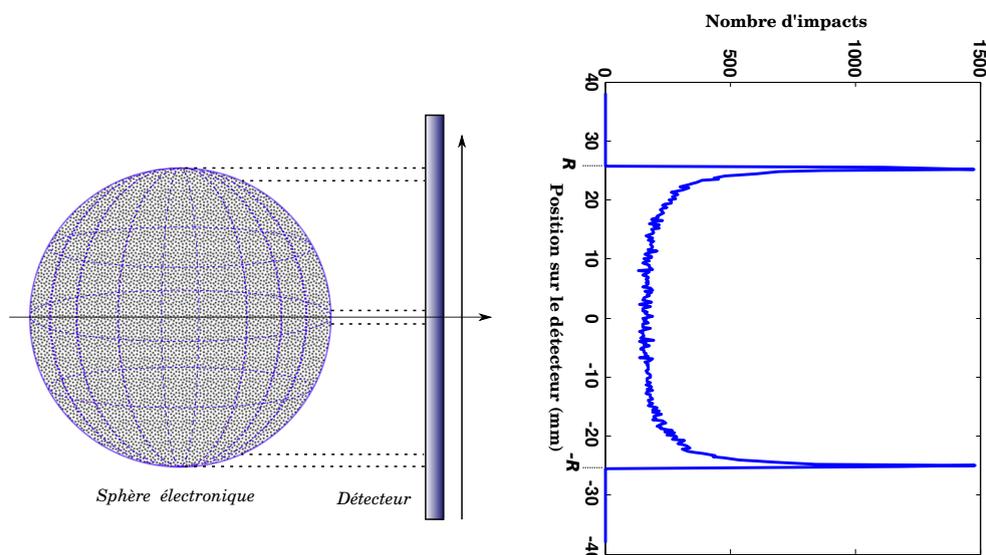
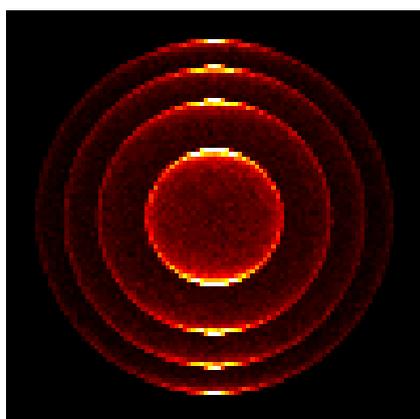
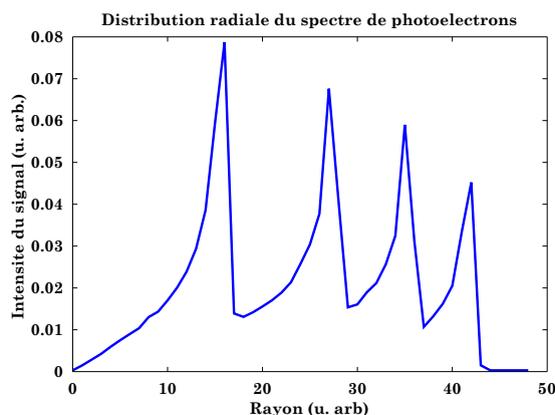


FIGURE 3.5 – Projection de la sphère électronique sur le détecteur. Pour une tranche de détecteur selon y , la surface de sphère projetée est bien plus importante aux pôles qu'à l'équateur, impliquant une densité d'impacts piquée pour une valeur y du détecteur égale au rayon de la sphère. La figure de droite correspond à la projection à l'aide de SIMION de 50 000 électrons émis ponctuellement avec un angle aléatoire dans le plan Oyz et avec une énergie de 10 eV.



(a) Image de détection.



(b) Distribution radiale du spectre de photoélectrons, intégré angulairement sur 360° .

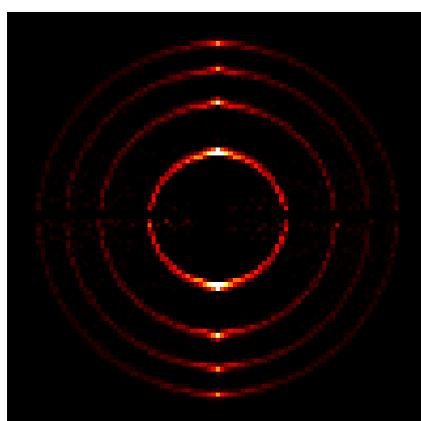
FIGURE 3.6 – Simulation d'une projection sur un détecteur d'une distribution de photoélectrons privilégiant une émission selon Oy . 200 000 photoélectrons d'énergies de 1 eV, 3 eV, 5 eV et 7 eV ont été projetés. On remarque bien qu'avec l'augmentation des énergies de détection, les anneaux sont de plus en plus rapprochés, respectant la loi en puissance un demi. On remarque en (b) que l'augmentation de l'énergie des photoélectrons s'accompagne d'une décroissance du signal pic intégré angulairement. Cette décroissance s'explique par le fait que la surface des disques d'impacts augmente avec l'énergie. En raison des photoélectrons émis dans une direction autre qu'un axe orthogonal à celui du temps de vol, la conservation du nombre d'impacts implique un signal pic moins élevé.

de disque le long de cette direction, caractéristique de la distribution d'origine (cf figure 3.6). Cette capacité à imager directement la distribution angulaire d'émission des espèces chargées, alliée à une loi permettant de remonter à l'énergie cinétique d'émission correspond à la définition même des techniques *d'imagerie de vecteur vitesse*.

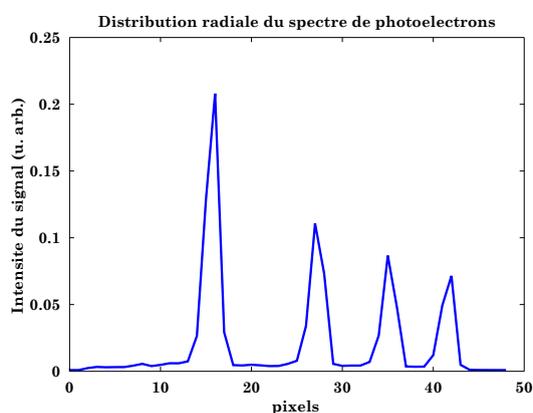
3.2.3 Projection de la sphère de Newton et inversion d'Abel

L'exemple énoncé ci-dessus et utilisé pour la figure 3.5, correspond à une situation idéale où toutes les particules sont émises pour une énergie donnée, sans dispersion autour d'une valeur moyenne. Dans des situations plus couramment rencontrées en laboratoire, les espèces sont émises suivant une distribution dépendant de la largeur spectrale de l'impulsion laser excitatrice, de la dispersion des vitesses des espèces du jet moléculaire, ainsi que d'autres paramètres pouvant provenir du matériel utilisé. Par ailleurs, indépendamment de la distribution d'émission autour d'une valeur donnée, les espèces détectées peuvent être émises sur une gamme énergétique plus ou moins vaste, mettant en jeu plusieurs sous structures avec des poids variés.

Afin de discerner au mieux les différentes composantes intervenant dans un spectre de détection en énergie, on cherche à améliorer la qualité du spectre. La première procédure qui est généralement utilisée consiste à éliminer le signal au centre des disques d'impacts, provenant de la projection des espèces émises de manière non-colinéaire au plan de détection (cf figures 3.5 et 3.6). En effet, le signal de fond peut venir se superposer à d'autres structures moins apparentes et masquer ainsi leur signature à travers le spectre de détection. Cependant, ce signal de fond ne peut être directement filtré du centre du détecteur, au risque de faire disparaître d'autres contributions énergétiques. Une technique consiste à reconstruire la sphère de Newton qui s'est écrasée sur le détecteur puis à sélectionner une tranche de cette sphère dans le plan du détecteur. Cette étape de reconstruction est obtenue par des opérations mathématiques d'inversion (ou de convolution) et permet de faire apparaître sur le détecteur uniquement les impacts des espèces émises dans son plan. L'image donnée par le détecteur correspond non plus à un disque d'impacts mais à un anneau de rayon égal à celui de la sphère de Newton (cf figure 3.7). Plusieurs opérations de reconstruction de la sphère de Newton existent et leur utilisation dépend de leurs avantages en fonction de la situation. La grande majorité d'entre elles est basée sur des méthodes d'inversion ou de projection inverse et nécessite, en ce qui concerne l'émission



(a) Image après inversion d'Abel.



(b) Distribution radiale du spectre de photoélectrons, intégré angulairement sur 360° après inversion d'Abel.

FIGURE 3.7 – Inversion d'Abel de l'image de phototélectrons de la figure 3.6a. On observe que le signal au centre des disques a quasiment disparu au profit des structures annulaires.

des espèces à détecter, une symétrie de révolution autour d'un axe contenu dans le plan du détecteur. Cette symétrie de révolution permet de simplifier les expressions mathématiques lors du passage en coordonnées cylindriques et d'obtenir une expression algébrique finale permettant la reconstruction. La symétrie de révolution peut être imposée en laboratoire en choisissant astucieusement la polarisation du laser (linéaire). En effet, étant donné que la majorité des espèces produites lors de l'interaction système atomique/impulsion laser est éjectée parallèlement ou perpendiculairement à la direction de polarisation du laser, et ceci de manière symétrique par rapport à cette direction, on s'arrange pour choisir en laboratoire une direction de polarisation contenue dans le plan de détection.

Deux méthodes couramment utilisées consistent soit à réaliser une transformation inverse d'Abel [Heck 95], soit à utiliser la transformée de Hankel de la transformée de Fourier de l'intensité du signal projeté [Smith 88]. Cette dernière méthode trouve son avantage lorsque les images sont bruitées et centrées non correctement. Les procédures concernant ces transformations sont décrites en annexe. Une méthode alternative aux deux méthodes précédentes et proposée par Dribinski et Reisler [Dribinski 02] consiste à développer les données expérimentales sur une base de fonctions correspondant à la projection analytique sur le plan du détecteur de fonctions pseudo-gaussiennes connues. Les coefficients de développement contiennent alors l'information nécessaire pour reconstruire la distribution de vitesses tridimensionnelle. La méthode porte le nom de BASEX (pour *BA*sis *SE*t *EX*pansion). Cette méthode a l'avantage de reproduire dans beaucoup de situations la distribution initiale de vitesses avec plus de précision. Elle nécessite aussi la symétrie de révolution. Dans les situations où il est impossible d'obtenir la symétrie de révolution nécessaire à ces méthodes de reconstruction, il est possible d'utiliser des algorithmes de déconvolution. Cependant, nous n'aborderons pas dans cette thèse ce sujet, étant donné que nous rencontrerons toujours des situations où la symétrie de révolution est respectée. Pour plus de détails sur toutes ces méthodes, on pourra se référer au livre édité par Benjamin Whitaker [Whitaker 03] faisant description détaillée des différentes techniques de reconstruction.

3.3 Cas spécifique du VMIS

3.3.1 Problème de l'étendue de la zone d'interaction

Jusqu'à maintenant nous avons traité des situations où la zone d'interaction était considérée comme ponctuelle, ce qui ne correspond pas à la réalité. En effet, la zone d'interaction est délimitée par l'intersection du jet moléculaire avec le faisceau laser focalisé, dont le foyer est défini dans l'optique gaussienne par son paramètre confocal $b = \frac{2\pi\omega_0^2}{\lambda}$, avec ω_0 le *waist* du foyer et λ la longueur d'onde du laser. Dans la pratique, en prenant une longueur d'onde comprise entre le proche infrarouge et l'ultra-violet, les dimensions du *waist* excèdent rarement la centaine de micromètres. En revanche, le paramètre confocal atteint rapidement quelques millimètres. De même, il est difficile de trouver des jets moléculaires ayant une divergence suffisamment faible pour ne pas dépasser ces quelques millimètres.

Ces contraintes expérimentales impliquent un volume de génération aux dimensions de l'ordre du millimètre, ce qui est suffisant pour induire des dégradations de la qualité de l'image sur le détecteur, puisque une source de génération étendue sera imagée avec un grandissement de 1 (cf équation (3.10)). Prenons par exemple deux électrons créés en deux points espacés de $\Delta x_i = 3$ mm et éjectés avec une énergie de 5 eV dans une direction transverse à celle du *temps de vol*. En utilisant l'équation (3.10), il est possible de calculer leur position finale et d'estimer la perte de résolution radiale. Le calcul donne pour une longueur de temps de vol de 50 cm, une tension d'accélération de 5 kV et un paramètre $A = \sqrt{0,75}$, une position finale écartée de $x_f = 18$ mm du centre du détecteur, en ayant pris une position initiale centrée sur l'axe Oz . La résolution radiale $\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta x_i}{x_f}$ est alors de $1/6$, ce qui donne une résolution énergétique $\frac{\Delta E}{E} = 0,33$, soit $\Delta E = 1,65$ eV pour $E = 5$ eV. Ce résultat montre que l'on est très vite limité par l'étendue de la source, si l'on souhaite avoir des résolutions énergétiques inférieures à quelques centaines de meV. La lentille électrostatique du VMIS permet de contourner ce problème en focalisant la source étendue en un point du détecteur.

3.3.2 Fonctionnement de la lentille électrostatique

Le fonctionnement d'une lentille électrostatique repose sur les lois de *l'optique de particules chargées* [Moore 91], faisant intervenir les mêmes principes que l'optique géométrique. Nous allons voir que de manière analogue aux lentilles optiques, les lentilles électrostatiques souffrent également d'aberrations. Certaines de ces aberrations peuvent être corrigées ou diminuées en fonction de la géométrie donnée à la lentille. Il est donc important de prêter attention à la géométrie des électrodes d'un VMIS lors de sa conception, afin de maximiser la qualité de l'image donnée par le détecteur. Nous décrirons dans un premier temps les bases de l'optique de particules chargées puis, le fonctionnement d'une lentille électrostatique.

Loi de Snell

On considère un champ électrique \mathbf{E} homogène et créé entre deux armatures conductrices portées respectivement à un potentiel V_a et V_b . Entre ces deux armatures, le potentiel électrique varie linéairement de V_a à V_b . Si on discrétise la variation de potentiel entre V_a et V_b par N plans, on a alors une série de surfaces planes d'équipotentiels espacées de la quantité $\Delta V = \frac{V_a - V_b}{N}$ et définissant des tranches d'espace (cf figure 3.8a). On s'intéresse au mouvement d'une particule chargée, en entrée et sortie d'une tranche d'espace. La particule arrive avec une vitesse \mathbf{v}_i sur la face d'entrée de la tranche en faisant un angle α_i avec la normale à la surface. La projection du mouvement selon l'axe z donne $v_{iz} = v_i \cos(\alpha_i)$. Lors de la traversée de la tranche, la particule est accélérée selon z ce qui a pour effet d'incurver la trajectoire vers cette direction. En sortie de tranche, la particule se retrouve donc avec une vitesse \mathbf{v}_f faisant un angle α_f avec la normale, différent de l'angle initial. En revanche, la vitesse selon x reste constante, ce qui permet d'établir la relation suivante :

$$v_{ix} = v_{fx} = v_i \sin(\alpha_i) = v_f \sin(\alpha_f) \quad (3.11)$$

Cette équation est l'analogue de la seconde loi de Snell-Descartes pour la réfraction en optique, où la vitesse de la particule joue le rôle de l'indice optique. On comprend alors qu'une

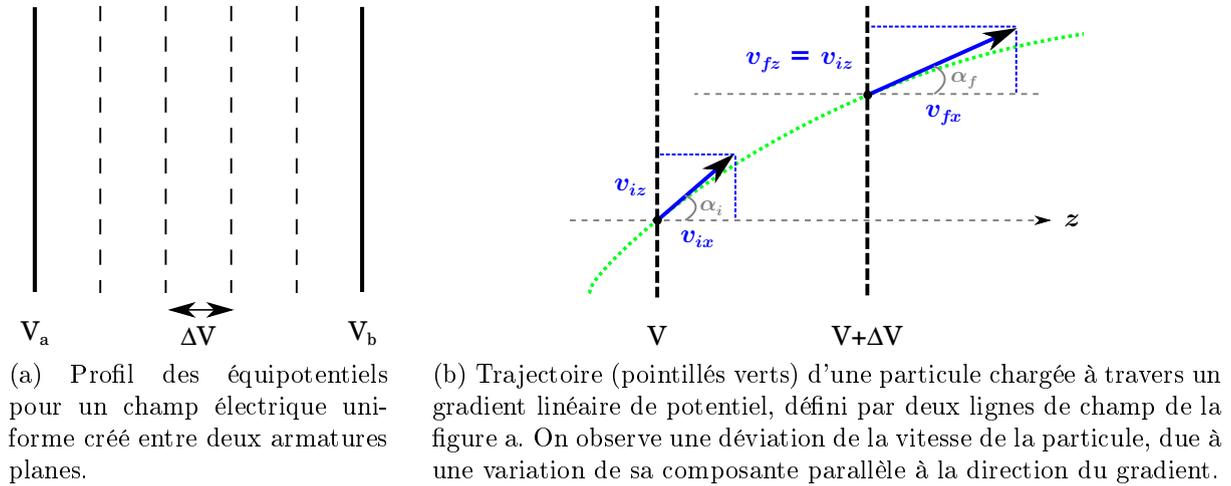


FIGURE 3.8 – Déviation d'une particule chargée traversant un champ électrique uniforme.

grande majorité des lois de l'optique géométrique, basées sur la loi de Snell-Descartes, est applicable en optique électrostatique. Ainsi, de manière similaire aux lentilles optiques où la forme du matériau permet de modifier la divergence d'un faisceau lumineux, il est possible de créer une lentille électrostatique en jouant sur la forme des surfaces d'équipotentiels.

Lentille de *Calbick*

Une méthode simple pour créer une lentille électrostatique analogue aux lentilles optiques minces et concentriques consiste à utiliser une électrode circulaire percée d'un trou au centre et portée à un potentiel différent du potentiel local où elle se situe⁵. Reprenons l'exemple de la figure 3.8a et plaçons entre les deux électrodes à une distance quelconque de celles-ci une troisième électrode percée au centre d'un trou et portée à un potentiel V_L compris entre V_a et V_b (cf figure 3.9).

On note a la distance entre l'électrode de droite et l'électrode centrale et b la distance entre cette dernière et celle de gauche. En périphérie de l'axe central, la norme du champ électrique tend respectivement vers les valeurs de $|\frac{V_a - V_L}{a}|$ et $|\frac{V_L - V_b}{b}|$ à gauche et à droite de l'électrode centrale. En revanche, au centre du système, le champ aura tendance à tendre vers la valeur de $|\frac{V_a - V_b}{a+b}|$, entraînant une fuite des lignes de potentiel à travers le trou de l'électrode centrale. La courbure des lignes crée l'effet de lentille électrostatique. Ainsi, en fonction de la différence de gradient de potentiel de part et d'autre de l'électrode centrale, l'effet sera plus ou moins marqué. Il est donc possible d'ajuster la distance focale de la lentille, simplement en choisissant les voltages appropriés. Une méthode simple consiste à modifier uniquement le potentiel de l'électrode centrale. On observe sur la figure 3.9 que l'on peut passer d'une situation convergente à une situation divergente en modifiant simplement le voltage de l'électrode centrale. Dans le premier cas (3.9a), le gradient de potentiel est beaucoup plus important à droite de l'électrode centrale qu'à sa gauche ; la lentille est convergente. Dans le second cas (3.9b), le gradient de potentiel est plus faible à droite de l'électrode centrale qu'à sa gauche ; la lentille est divergente. Dans une situation

5. On appelle ce type de lentille : *lentille de Calbick*.

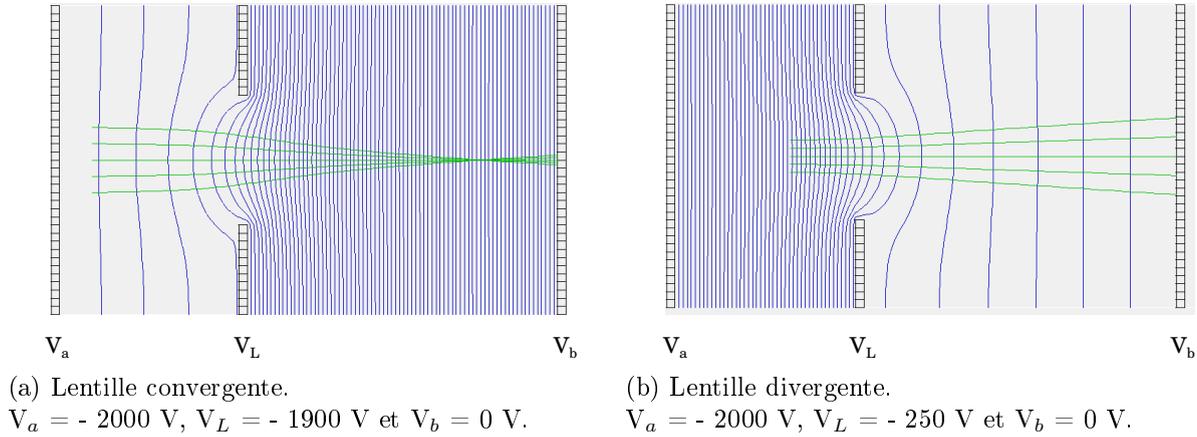


FIGURE 3.9 – Simulation sous SIMION d'un faisceau d'électrons traversant une lentille électrostatique mince. Le faisceau d'électrons est initialement collimaté et provient d'une source virtuelle placée entre les deux premières électrodes. Lors de la traversée de la lentille, la divergence de ce dernier est modifiée en fonction de l'incurvation des lignes de champs et de leur sens de fuite à travers le trou de l'électrode. Les trajectoires électroniques sont représentées en vert et les lignes de champ électrique en bleu.

intermédiaire (gradients de potentiel égaux, de part et d'autre de l'électrode centrale), la lentille est afocale. Dans une situation inverse, où l'on chercherait à réduire la distance focale de la lentille, il faudrait dans le cas convergent, augmenter encore plus la valeur de V_L , jusqu'à la valeur limite de V_a (ici -2 kV), ou bien, pour le cas divergent, diminuer sa valeur jusqu'à la valeur limite de V_b (ici 0 V).

Lentille du VMIS

Dans le cas du VMIS, on cherche à focaliser les particules chargées de même vecteur vitesse en un même point du détecteur. Il est donc nécessaire d'ajuster les tensions des électrodes de façon à ce que le plan focal image de la lentille électrostatique soit confondu avec la surface du détecteur. Cela oblige à utiliser trois électrodes pour plus de flexibilité. En effet, les particules initialement accélérées doivent ensuite parcourir une zone de libre mouvement, ce qui impose un potentiel nul sur la dernière électrode traversée. De même, la première électrode permet d'accélérer autant que nécessaire les espèces chargées. On utilise donc une troisième électrode placée entre les deux premières et dont on règle le voltage afin d'obtenir une tache focale minimale sur le détecteur. Dans une telle situation, les deux dernières électrodes (*extracteur* et *masse*) jouent le rôle de lentille électrostatique en laissant fuir les lignes de champ électrique à travers leur trou (cf figure 3.10). La figure 3.10 représente une simulation sous SIMION d'une géométrie de VMIS, avec calcul des équipotentielles au sein du spectromètre. Un faisceau d'électrons d'énergie nulle, issus d'une zone d'interaction fictive, est focalisé par la lentille du VMIS sur le détecteur, en choisissant un rapport de tensions $\frac{V_E}{V_R}$ optimum (ici, $V_R = -5000 \text{ V}$ et $V_E = -3570 \text{ V}$). Dans une situation où l'on souhaiterait modifier la distance de focalisation, en raison d'une *longueur de vol* différente, par exemple, il est nécessaire de modifier ce rapport de tensions. La manière dont ce rapport doit être modifié (augmenté ou diminué) en fonction de la nouvelle distance de focalisation désirée, n'est pas aussi évident avec ce type de lentille électrostatique que pour une lentille de Calbick, décrite dans le paragraphe précédent. En effet, le faisceau de particules traverse ici deux fois une région où les équipotentielles sont incurvées de



(a) Coupe dans le plan (Oyz) du spectromètre. Les trajectoires électroniques sont représentées en vert.

(b) Agrandissement autour de la lentille électrostatique.

FIGURE 3.10 – Calcul sous SIMION des équipotentielles (lignes bleues) au sein d'un VMIS standard dans une situation permettant de focaliser une source étendue d'électrons en un point du détecteur. Les tensions appliquées aux électrodes sont respectivement -5000 V, -3570 V et 0 V pour le *répulseur*, l'extracteur et la masse. Sur la figure, trente équipotentielles ont été tracées, ce qui représente une différence de potentiel d'environ 160 V entre chaque ligne bleue.

manière intense, entraînant un effet double au niveau de la lentille électrostatique. Nous proposons de regarder de manière qualitative sous SIMION la façon dont la focalisation évolue, en fonction de la tension V_E appliquée à l'électrode d'extraction. On observe que le fait de diminuer la valeur de V_E (de manière absolue) a pour effet d'augmenter la longueur de la distance focale (tant que la lentille reste convergente), alors qu'une valeur absolue plus élevée de V_E a pour effet de diminuer la distance focale. Cela montre que l'effet de lentille électrostatique est principalement dû au passage du faisceau électronique à travers la deuxième électrode, puisque augmenter la différence de gradient de potentiel entre les régions spatiales situées de part et d'autre de cette électrode a pour effet d'augmenter le phénomène de focalisation.

Aberrations en optique électrostatique

De manière similaire aux lentilles optiques, on distingue plusieurs types d'aberrations avec les lentilles électrostatiques, qui sont les mêmes qu'en optique classique avec en plus l'aberration de charge d'espace. On retrouve donc les aberrations de type géométrique, qui peuvent s'exprimer comme les coefficients d'un développement en série autour de l'angle α fait par les trajectoires électroniques/ioniques par rapport à l'axe de propagation, et les aberrations chromatiques, qui surviennent lorsque les particules sont d'énergie différente. En raison de la symétrie de révolution que l'on considère parfaite, on peut éliminer pour les aberrations de type géométrique l'astigmatisme, ainsi que tous les termes d'ordre pair du développement en série. Les premières aberrations géométriques à apparaître dans les lentilles électrostatiques considérées sont donc d'ordre trois. Pour une source d'espèces chargées placée sur l'axe optique et de faible dimension à côté du diamètre de la lentille, l'aberration principalement rencontrée est *l'aberration sphérique* [Moore 91].

3.4 Optimisation de la géométrie du spectromètre pour les besoins de l'expérience

3.4.1 Situation du problème

Le VMIS que nous développons doit permettre les études envisagées avec le projet de *spectroscopie VUV-femtoseconde*. Ce projet cherche à étudier la photodissociation de petites molécules polyatomiques avec des méthodes *pompe-sonde* mettant en jeu le rayonnement harmonique comme impulsion sonde. L'utilisation d'impulsions harmoniques avec un VMIS est un point délicat, étant donné qu'un photon VUV possède à lui seul l'énergie suffisante pour ioniser l'espèce moléculaire considérée. En conséquence, la densité de photons requise est nettement moins importante que pour des photons d'énergie moindre, et l'ionisation devient possible même en dehors du paramètre confocal du faisceau harmonique (cf figure 3.11). Le seul élément permettant de limiter l'étendue de la zone d'interaction est donc le diamètre du jet moléculaire au niveau de cette région. Comme discuté précédemment, la lentille du VMIS devrait permettre de corriger ce problème, à condition que la zone d'interaction ne soit tout de même pas trop étendue. Dans le cas contraire, on pourrait voir apparaître des défauts d'imagerie, liés à des aberrations de la lentille électrostatique. L'utilisation d'un jet supersonique de faible divergence associé à un écorceur de jet (*skimmer* dans le langage technique) devrait limiter la taille du jet au niveau de la zone d'interaction. Toutefois, il reste important de bien maîtriser les paramètres influençant sur la qualité d'imagerie de la lentille électrostatique et nous préférons faire une étude préliminaire à l'aide de simulations sous SIMION des conséquences d'une zone d'interaction trop étendue. Nous chercherons par ailleurs à réduire les aberrations que cela entraîne en jouant sur la géométrie de la lentille électrostatique (position des électrodes et taille des trous).

Indépendamment des contraintes d'utilisation d'un VMIS avec un faisceau harmonique, l'instrument doit être pourvu non seulement d'une bonne résolution en énergie pour des études de spectroscopie moléculaire (une centaine de meV), mais aussi d'une fenêtre de dé-

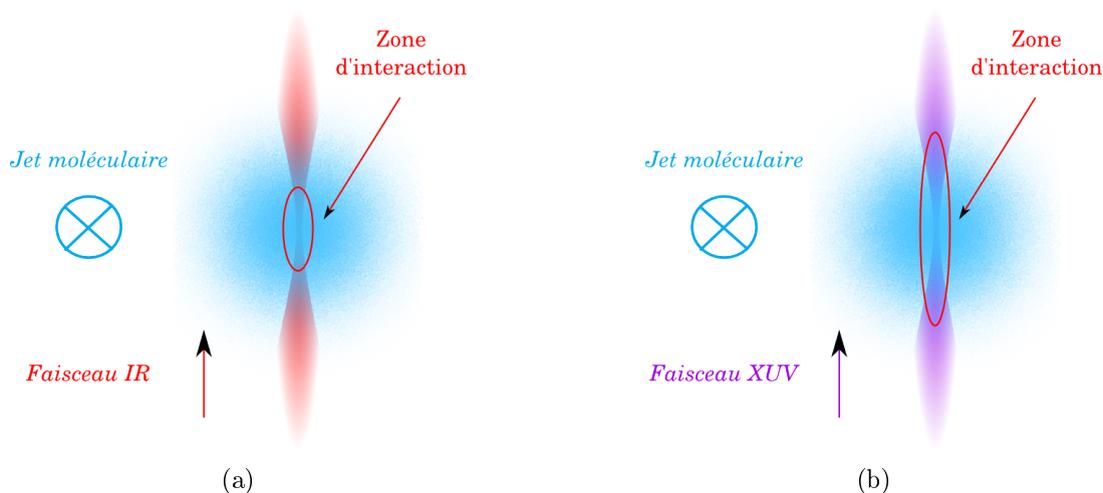


FIGURE 3.11 – Représentation de la zone d'interaction dans le cas de la focalisation d'un faisceau infrarouge (figure a) et d'un faisceau EUV (figure b).

tection suffisamment élevée afin de permettre l'utilisation du spectromètre en tant que détecteur de photoélectrons pour des études de spectroscopie électronique. Les photoélectrons issus de l'interaction des différentes harmoniques avec le système atomique ou moléculaire étudié peuvent alors atteindre plusieurs dizaines d'électrons-volts. En revanche, ce type d'études nécessite une résolution énergétique moindre. Par exemple, pour des expériences de type ATI à 800 nm, la différence d'énergie entre chaque pic de photoélectrons est égale à l'énergie d'un photon à 800 nm, soit environ 1,55 eV. Il est alors possible de résoudre les différentes contributions électroniques même avec une résolution de plusieurs centaines de meV. Enfin, un certain nombre d'espèces que nous souhaitons étudier (telles que le dioxyde d'azote) sont fortement corrosives. Le VMIS devra donc être développé de façon à être résistant à ces espèces.

Cette section de chapitre est organisée en plus de cette introduction en deux sous-parties. Dans la première, nous réalisons quelques simulations sous SIMION afin de déterminer la géométrie du spectromètre la plus adaptée aux besoins de l'expérience. Dans une deuxième sous-partie, nous nous attardons sur les aberrations produites par la lentille électrostatique en tentant de les minimiser grâce à des simulations supplémentaires, prenant en compte la géométrie de la lentille électrostatique.

3.4.2 Longueur du temps de vol

La longueur de vol est une des caractéristiques géométriques importantes du VMIS. En effet, cette grandeur intervient à la fois dans l'expression permettant de déterminer l'énergie cinétique des particules émises (cf équations (3.9) et (3.10)) ainsi que dans l'expression donnant le temps d'arrivée des espèces en fonction de leur masse (équation (3.6)). Une *longueur de vol* courte permet de détecter des particules de haute énergie mais cela se fait au détriment de la résolution en énergie car on image une gamme d'énergie plus importante sur une même surface de détection. Inversement, une grande *longueur de vol* permet d'améliorer la résolution en masse (cf équation (3.7)). Une manière alternative à une *longueur de vol* courte consiste à utiliser un détecteur de grande dimension. Cependant, les galettes de micro-canaux (MCP), qui sont généralement les détecteurs utilisés, voient leur prix augmenter très rapidement avec leur surface. De plus, les constructeurs développent les MCP uniquement dans quelques modèles et même dans une situation où l'on disposerait d'un large budget, on se retrouverait limité par les dimensions du marché. Une autre façon d'augmenter la gamme de détection en énergie est d'utiliser des tensions d'accélération élevées. En effet, dans une telle situation, le nuage électronique ou ionique impacte plus tôt le détecteur, avec par conséquent, une expansion moindre. On retrouve ce résultat avec l'expression (3.9) à travers le facteur N . Les deux méthodes peuvent être appliquées simultanément et permettent ainsi, d'augmenter la fenêtre de détection en énergie, sans trop détériorer la résolution en masse⁶, en diminuant la *longueur de vol*. Le problème de résolution en énergie reste inchangé en ce qui concerne l'utilisation de hautes tensions, mais cela offre plus de flexibilité car il est possible de modifier les tensions en les réduisant

6. On rappelle que la résolution en masse se dégrade lorsque l'on augmente les tensions d'accélération. Cependant, la détérioration reste raisonnable puisqu'elle se fait en racine de l'augmentation de la tension de répulsion.

si nécessaire, alors que varier la *longueur de vol* demande un montage mécanique élaboré. Notons que les alimentations de haute tension deviennent plus onéreuses lorsque la tension maximale qu'elles délivrent augmente et que leur utilisation en laboratoire devient plus compliquée à gérer.

En ce qui nous concerne, nous avons décidé de nous munir d'un détecteur de surface importante (galettes de micro-canaux de forme circulaire et de diamètre 77 mm) et d'alimentations de haute tension délivrant une tension maximale de 8 kV. A partir de ces données et de l'équation (3.10), on peut alors calculer pour une énergie maximale de détection la *longueur de vol* correspondante. En prenant une valeur maximale de détection de 50 eV, (\pm) 8 kV comme tension de répulsion et $R = \frac{77}{2}$ mm, le calcul donne une *longueur de vol* d'une quarantaine de cm. La résolution en masse s'obtient alors à partir de l'expression (3.7). Il faut pour cela considérer la résolution temporelle ΔT imposée par les éléments de détection (< 50 ns) ainsi que le paramètre A , dépendant de la disposition des électrodes et de leur espacement. En partant d'une configuration classique pour la disposition des électrodes (électrodes espacées de manière équidistante et zone d'interaction située au centre des deux premières électrodes), le paramètre A vaut $\sqrt{0,75}$. La figure 3.12 représente l'évolution de la résolution en masse Δm en fonction de m pour différentes tensions d'accélération et une *longueur de vol* de 40 cm. Comme discuté précédemment, la résolution massique se dégrade lorsque la masse et les tensions de répulsion augmentent. On observe que pour des masses dépassant les 50 *uma*, seules des tensions inférieures ou égales à 2 kV permettent de résoudre correctement des différences de masses de l'ordre de 1 *uma*. Or, il peut être intéressant de pouvoir résoudre deux corps de masses relativement importantes et proches. Par exemple, dans des situations de photo-fragmentation où un atome d'hydrogène se retrouve arraché, on peut chercher à observer à la fois, le signal de masse de l'ion H^+ , et celui du fragment ionique ayant perdu l'atome d'hydrogène. Si l'on souhaite améliorer cette résolution en masse, sans avoir à diminuer les tensions d'accélération, il

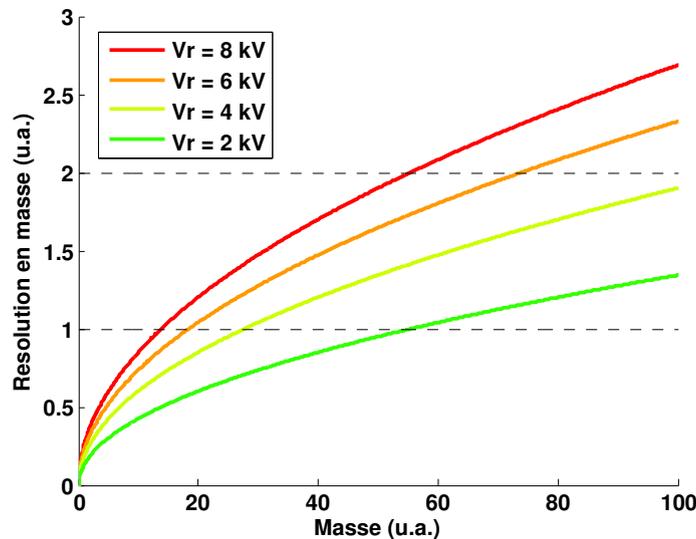
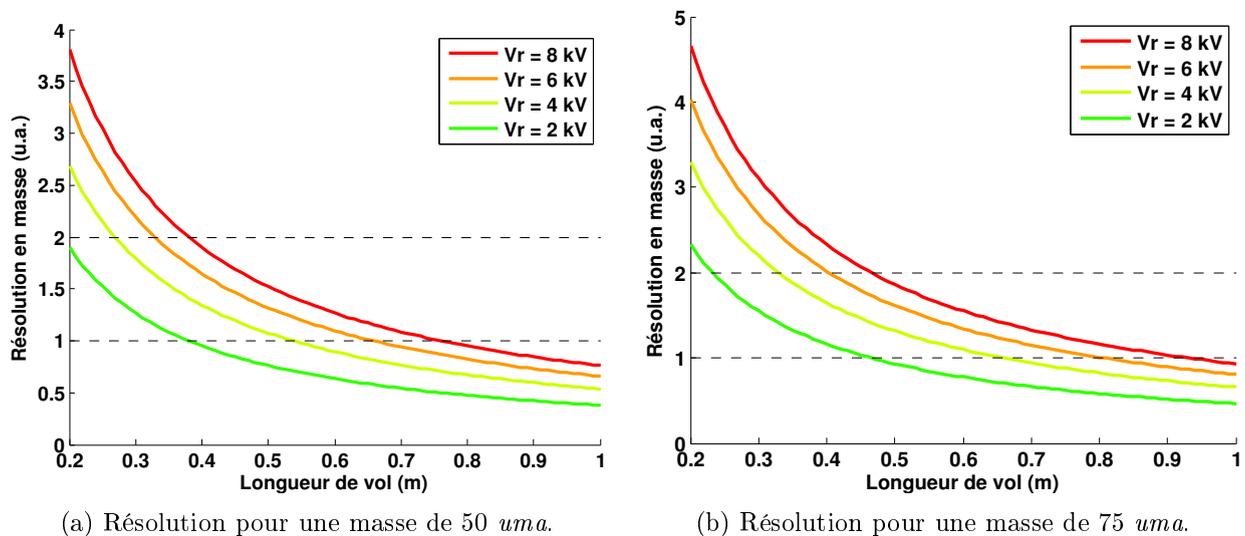
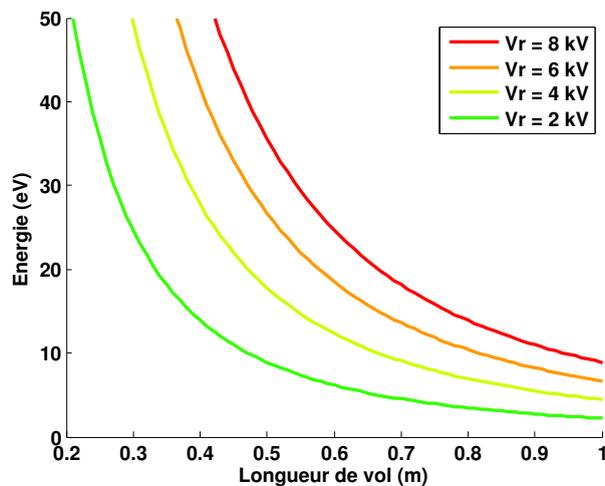


FIGURE 3.12 – Évolution de la résolution en masse en fonction de la masse et pour différentes tensions d'accélération, dans le cas d'une *longueur de vol* de 40 cm.


 FIGURE 3.13 – Evolution de la résolution en masse, en fonction de la *longueur de vol*.

 FIGURE 3.14 – Evolution de l'énergie maximale de détection en fonction de la *longueur de vol*.

est nécessaire d'augmenter la *longueur de vol*. La figure 3.13 donne pour deux masses (50 *uma* et 75 *uma*) la résolution en masse en fonction de la *longueur de vol*. Augmenter la *longueur de vol* à 50 cm, permet de gagner légèrement en résolution de masse, sans trop réduire la fenêtre de détection en énergie (cf figure 3.14). On parvient ainsi à conserver une résolution massique $\Delta m = 1$ pour des masses excédant 75 *uma* en appliquant 2 kV sur l'électrode de répulsion, tout en conservant une fenêtre de détection atteignant quasiment les 10 eV.

Pour obtenir la résolution en énergie, il faut considérer l'élément de détection ΔR qui va limiter en terme de résolution spatiale. Au niveau des galettes de micro-canaux, le diamètre d'un canal est d'une dizaine de micromètres. La caméra dont nous disposons (caméra PCO 1300) possède un capteur de $9 \times 6,7$ mm constitué de pixels carrés de $6,45 \mu\text{m}$ de côté. En imageant les 77 mm de diamètre actif des galettes sur la dimension la plus petite du

capteur (6,7 mm), un pixel de la caméra correspond donc à un carré de 75 μm de côté sur les galettes, ce qui est supérieur au diamètre des micro-canaux. Par ailleurs, on peut considérer qu'un grain de phosphore illumine une surface ne dépassant pas ces 75 μm^2 . On peut donc fixer ΔR à 75 μm . Le calcul du rapport $\frac{\Delta E}{E} = 2\frac{\Delta R}{R}$ donne $3,9 \cdot 10^{-3}$ pour le rayon $R = 38,5$ mm considéré. Pour $E = 50$ eV, on obtient une résolution ΔE d'environ 200 meV. Pour $E = 15$ eV, on obtient $\Delta E \approx 60$ meV, ce qui est bien meilleur que la résolution attendue. Évidemment, ces valeurs ne tiennent pas compte de la qualité de focalisation de la lentille électrostatique ainsi que de la largeur spectrale de l'impulsion laser. Pour une impulsion centrée à 800 nm du laser Aurore du CELIA, la bande spectrale est d'environ 50 nm, soit une centaine de meV. Pour une harmonique donnée, la largeur spectrale est encore plus élevée. On peut ainsi compter une largeur spectrale moyenne d'environ 250 meV à mi-hauteur. On voit immédiatement que cette donnée va être un des facteurs limites en ce qui concerne la résolution énergétique dans le cas d'une expérience utilisant le rayonnement VUV. La résolution finale pour l'expérience étant la convolution de la résolution du spectromètre avec celle imposée par l'impulsion laser, il est tout de même conseillé de conserver pour l'instrument une résolution inférieure à 150 meV pour les études de spectroscopie moléculaire. L'optimisation de cette résolution est détaillée dans la section suivante, en faisant l'étude des aberrations produites par la lentille électrostatique et en cherchant à les minimiser.

En conclusion, nous décidons donc d'opter pour une *longueur de vol* de 50 cm. Cela nous permet d'obtenir avec une tension de répulsion de 2 kV une résolution en masse $\Delta m = 1$ pour des masses allant jusqu'à 75 *uma* ou encore $\Delta m = 2$ pour des masses atteignant les 300 *uma*. Avec une telle tension de répulsion, la fenêtre de détection en énergie s'élève alors jusqu'à 9 eV. Cette fenêtre de détection peut être augmentée, au détriment de la résolution en masse, en augmentant la tension de répulsion jusqu'à une valeur de 8 kV. Dans ces cas là, l'énergie maximale de détection atteint les 35 eV⁷. Avec une telle énergie, en considérant le cas théorique où $\frac{\Delta E}{E} = 3,9 \cdot 10^{-3}$, l'énergie minimale que le spectromètre est capable de discerner s'élève alors autour de 135 meV, ce qui reste inférieur à la largeur spectrale des harmoniques.

3.4.3 Optimisation de la qualité de focalisation de la lentille électrostatique

Nous faisons dans cette section une étude détaillée de la qualité de focalisation de la lentille électrostatique en fonction de la géométrie et de la disposition des électrodes. En partant d'une géométrie standard de spectromètre (électrodes espacées de manière équidistante) avec la *longueur de vol* choisie précédemment (50 cm), nous réalisons une série de simulations SIMION, à partir desquelles nous comparons l'étendue de la tache focale sur le détecteur. Nous faisons alors varier les différents paramètres de disposition des électrodes afin d'obtenir la meilleure géométrie possible pour nos besoins.

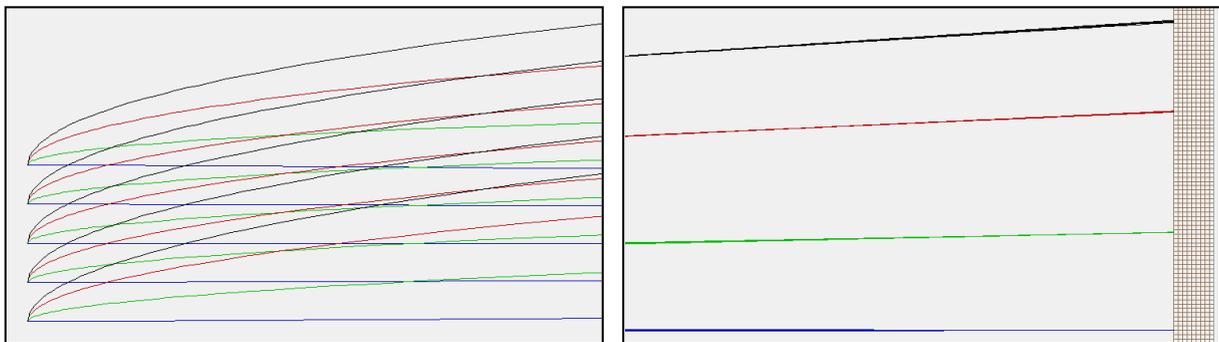
7. Les énergies maximales de détection sont calculées à partir de l'expression 3.10 pour des espèces chargées une fois (positivement ou négativement).

Mise en évidence des aberrations

La figure 3.15 représente une vue sous SIMION de la géométrie initiale utilisée pour les simulations : électrodes espacées de 20 mm avec trou au centre de 25 mm et *longueur de vol* de 50 cm. Le diamètre des électrodes a été fixé à 110 mm. Le spectromètre VMI présentant une symétrie de révolution autour de l'axe de *temps de vol*, les simulations sont effectuées en deux dimensions (l'axe de *temps de vol* et une direction transverse, celle de propagation du laser, puisque c'est la dimension la plus critique de l'espace de génération), dans le but de simplifier l'analyse des données. Plusieurs faisceaux électroniques/ioniques d'énergie différente ont été représentés (0 eV, 1 eV, 5 eV et 10 eV). Chaque faisceau est composé de cinq particules émises selon la direction transverse à l'axe de temps de vol, et en des points différents de cet axe, afin de simuler une zone étendue d'interaction laser-jet moléculaire (zone étendue dans la direction de propagation du laser, et beaucoup plus réduite dans les directions transverses, en raison de la focalisation du faisceau). Afin de conserver la symétrie de révolution, les espèces sont émises de part et d'autres de l'axe de *temps de vol* et de manière équidistante. La taille de la source est de 2 mm pour cette première série de simulations. Les tensions sur les électrodes ont été choisies de façon à se trouver dans une situation proche de l'expérience : 5 kV sur l'électrode de répulsion, 0 V sur l'électrode de masse et une tension sur l'électrode d'extraction permettant de focaliser au mieux sur le détecteur les ions/électrons d'une même énergie.



(a) Vue d'ensemble du VMIS.



(b) Agrandissement autour de la zone d'émission. (c) Agrandissement autour de la zone de détection.

FIGURE 3.15 – Simulation 2D de trajectoires électroniques pour différentes énergies d'émission (bleu : 0 eV, vert : 1 eV, rouge : 5 eV, noir : 10 eV). Les particules sont émises vers “le haut”, perpendiculairement à l'axe de *temps de vol*. La source d'émission (étendue verticalement de 2 mm) est composée de 5 particules, espacées chacune de $500 \mu\text{m}$, de manière symétrique et centrée par rapport à l'axe de *temps de vol*. Les tensions appliquées sur les électrodes sont respectivement de 5 kV, 3498 V et 0 V pour le répulseur, l'extracteur et la masse.

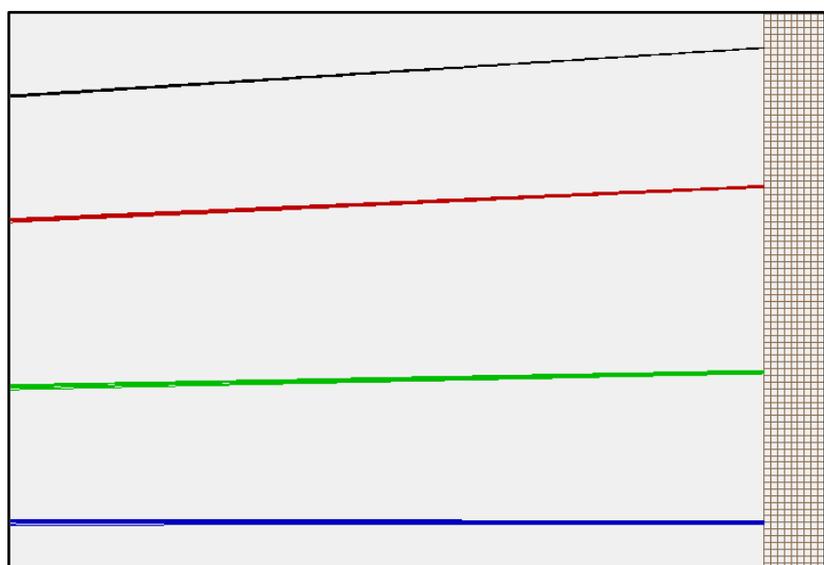


FIGURE 3.16 – Agrandissement autour de la zone de détection dans une situation où la tension de l'électrode d'extraction est ajustée pour focaliser les particules d'énergie 10 eV.

Sur la figure 3.15, la tension de l'électrode d'extraction est ajustée pour focaliser des particules d'énergie nulle ($V_E = 3498$ V). On observe que plus l'énergie des particules augmente, moins les trajectoires sont focalisées correctement. Ainsi, pour les trajectoires les mieux focalisées, la tache de focalisation sur le détecteur est inférieure à la dizaine de micromètres, alors qu'elle dépasse les $200 \mu m$ pour les trajectoires focalisées le moins correctement. Cet effet de dispersion des vitesses peut être assimilé à une aberration chromatique : les particules d'énergie élevée sont focalisées avant les particules de faible énergie. Toutefois, à la différence de l'optique classique où le principe d'un système focalisant consiste à ramener un faisceau de rayons parallèles en un même point, et ceci quelle que soit la couleur de la radiation lumineuse, ici la lentille électrostatique n'a pour but de ramener en un point uniquement que des particules émises avec le même vecteur vitesse. Le terme d'aberration chromatique utilisé ici est donc moins restrictif qu'en optique classique et caractérise le fait que la focalisation des trajectoires de particules émises avec une énergie différente ne s'effectue pas dans le même plan transverse⁸. Si l'on souhaite améliorer la focalisation des particules d'énergies plus élevées au détriment des particules de basses énergies, il est alors nécessaire de réduire la distance focale de la lentille afin d'ajuster le foyer de ces trajectoires sur le détecteur. Cela se fait en diminuant le potentiel appliqué à l'électrode d'extraction. En diminuant quasiment le potentiel de 20 V ($V_E = 3480$ V), on parvient à optimiser la focalisation des particules d'énergie de 10 eV (cf figure 3.16).

Nous avons représenté sur la figure 3.17a l'évolution de l'étendue de la tache focale en fonction de l'énergie d'émission des particules, dans une situation où le rapport des tensions d'accélération est optimisé pour des énergies de 1 eV. On observe que l'aberration chromatique évolue sur la fenêtre énergétique étudiée, de manière quasi-linéaire avec l'énergie incidente des particules. Dans un cas où la focalisation a été optimisée pour des particules

8. Cette notion d'aberration est discutée dans l'article initial des fondateurs du VMIS [Eppink 97].

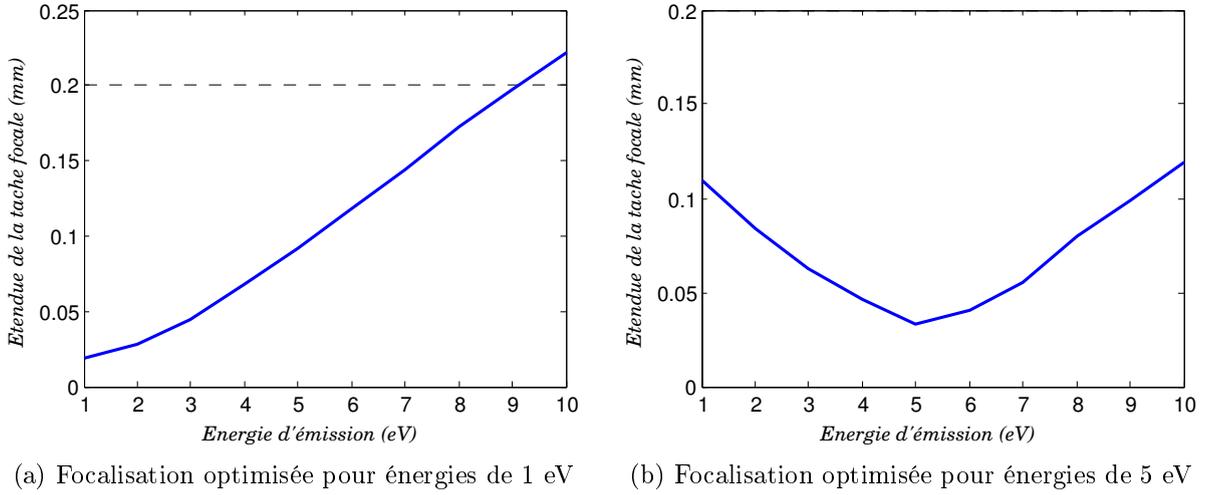
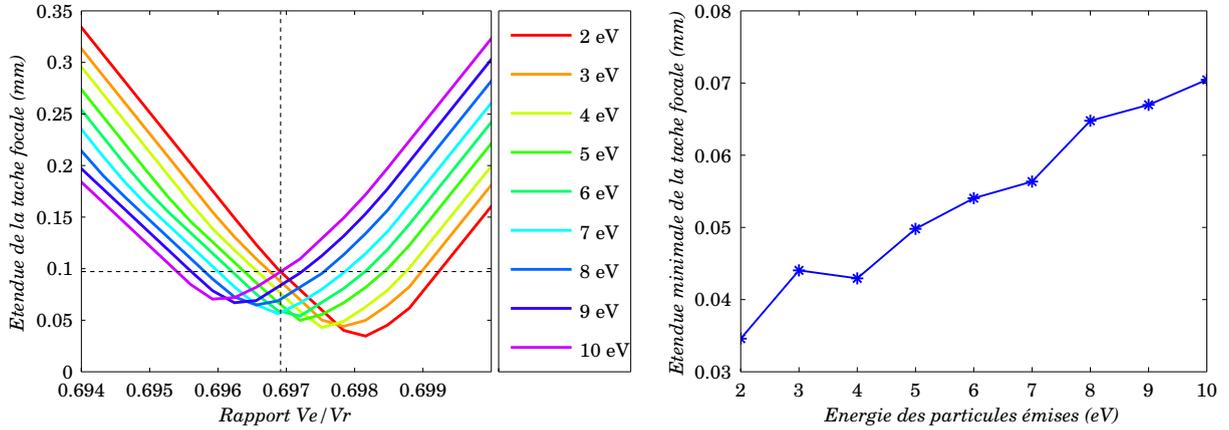


FIGURE 3.17 – Evolution de l'aberration chromatique en fonction de l'énergie incidente des particules. La tension sur l'électrode d'extraction est ajustée pour focaliser au mieux les énergies de 1 eV, dans une situation où la source est étendue de 2 mm. La limite de taille de tache focale à ne pas dépasser sur le détecteur pour conserver une résolution de 100 meV est tracée en pointillés sur la figure.

d'énergie de 10 eV, la pente de la courbe d'évolution est inversée. Il est donc possible de minimiser l'effet sur la fenêtre de détection considérée, en se plaçant dans une situation intermédiaire, où la tension appliquée à l'électrode d'extraction est ajustée pour focaliser les particules d'énergie de 5 eV. Dans une telle situation, la tache de focalisation des différentes trajectoires excède au maximum les 100 μm (cf figure 3.17b), ce qui correspond à une résolution intrinsèque du VMIS de $\frac{\Delta E}{E} = 2 \frac{\Delta R}{R} \approx 5.10^{-3}$ en prenant $\Delta R = 100 \mu\text{m}$ et $R = 77/2 \text{ mm}$, soit $\Delta E = 50 \text{ meV}$ pour les particules d'énergies maximales. Cela reste inférieur à la résolution des 100 meV imposée, impliquant une tache focale dont l'étendue sur le détecteur doit être inférieure à 200 μm .

Il est également intéressant de regarder l'évolution de la tache de focalisation en fonction du rapport $\frac{V_E}{V_R}$, et cela pour différentes énergies de la fenêtre de détection. Pour cela, nous avons réalisé une simulation où nous avons fait varier, pour une tension fixe sur l'électrode de répulsion, la tension appliquée à l'électrode d'extraction. Nous avons alors relevé l'étendue spatiale des impacts sur le détecteur, provenant d'espèces émises d'une source de 2 mm de long, et cela pour différentes énergies, allant de 2 eV jusqu'à 10 eV. Cette évolution est tracée sur la figure 3.18a. On observe, pour chaque énergie de particules, un minimum local correspondant à un rapport de tensions, optimisant la focalisation. En raison de l'aberration chromatique, ce minimum se déplace vers les faibles valeurs du rapport $\frac{V_E}{V_R}$ lorsque l'énergie des particules augmente. Ainsi, le rapport passe de 0,696 à 0,698 pour une focalisation optimisant respectivement des énergies de 10 eV et 2 eV, ce qui correspond pour $V_R = 5 \text{ kV}$, à $V_E = 3480 \text{ V}$ et $V_E = 3490 \text{ V}$. L'intersection des courbes définissant les bornes de la fenêtre de détection (ici, courbes obtenues à 2 eV et 10 eV) détermine le rapport de tensions minimisant l'étendue maximale de la tache focale sur la fenêtre en énergie, soit moins de 100 μm pour cette fenêtre de détection de 8 eV. On remarque ici que ce point d'intersection correspond au minimum de la courbe d'évolution à 6 eV, qui constitue dans cette simulation l'énergie centre de la fenêtre de détection. Par ailleurs, on observe que la valeur du minimum de chaque courbe d'évolution augmente avec l'énergie des particules. Cette



(a) Évolution de l'étendue de la tache d'impacts en fonction du rapport de tensions $\frac{V_E}{V_R}$.

(b) Évolution de la taille minimale de la tache d'impacts en fonction de l'énergie des particules.

FIGURE 3.18 – Étude de l'évolution de la tache d'impacts sur le détecteur pour différentes énergies d'émission et différents rapports de tensions entre électrodes. Dans cette simulation, seule la tension appliquée à l'électrode d'extraction a été modifiée. Le potentiel appliqué à l'électrode de répulsion a été fixé à $V_R = 5$ kV.

augmentation peut être vue comme un effet d'aberration sphérique. Les particules émises avec de grandes énergies traversent la lentille électrostatique de manière plus excentrée par rapport à l'axe de révolution que les particules de basses énergies, qui la traversent en son centre. Encore une fois, nous faisons remarquer que le terme d'aberration sphérique utilisé ici ne s'inscrit pas dans le même contexte que l'optique classique puisqu'il ne s'agit pas de focaliser en un même point du détecteur les rayons paraxiaux et hors axe. Le terme utilisé ici s'apparente juste au fait qu'un faisceau d'ions (ou d'électrons) traversant la lentille hors axe se retrouve moins bien focalisé qu'un faisceau paraxial. Le terme d'aberration hors axe pourrait être plus approprié mais par abus de langage, nous avons mentionné durant toute la suite du chapitre ce type de défaut physique comme de l'aberration sphérique. La figure 3.18b trace l'évolution de la valeur du minimum pour chaque courbe d'évolution en fonction de l'énergie d'émission. Il est difficile de conclure à propos de la tendance d'évolution de cette courbe, mais nous pouvons en première approximation considérer cette évolution comme linéaire sur la gamme d'énergie étudiée. Cet effet d'aberration sphérique observé n'est pas trop important dans le cas considéré ici, avec une taille de source de 2 mm, ce qui reste tout à fait raisonnable. Cependant, il est préférable de vérifier la manière dont évolue cet effet, lorsque la taille de la source devient plus importante.

On réalise donc une série de simulations du même style que les précédentes, où l'on prend en compte la taille de la source comme variable (taille de source variée de 2 mm à 10 mm), ainsi que l'énergie des particules émises. On extrait alors pour chaque taille de source et chaque énergie l'étendue de la tache de focalisation sur le détecteur. Au niveau des simulations, différentes situations de focalisation ont été mises en évidence (cf figure 3.19). Nous avons représenté pour ces différents cas l'évolution de l'étendue de la tache de focalisation en fonction de la taille de la source, pour des énergies d'émission allant de 1 eV à 10 eV (voir code couleurs dans la légende de la figure 3.19).

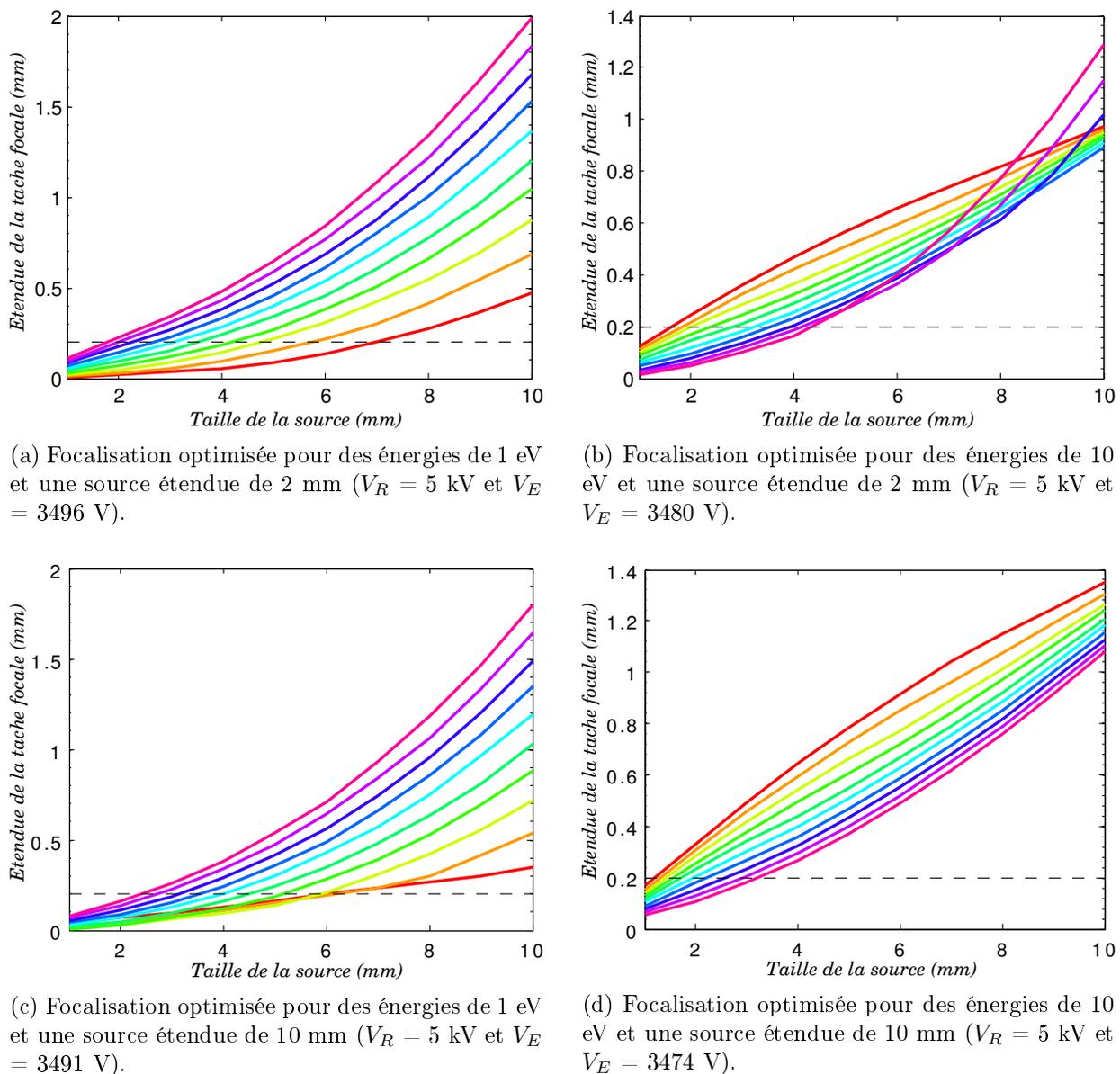


FIGURE 3.19 – Mise en évidence de l’aberration sphérique, dans différentes situations de focalisation. Les différentes courbes correspondent chacune à une énergie donnée. Du rouge au magenta par ordre croissant : énergies de 1 eV à 10 eV par pas de 1 eV. La limite de résolution imposée est tracée en pointillés.

La figure 3.19a présente une situation où la tension appliquée sur l’électrode d’extraction a été ajustée pour focaliser au mieux des particules émises d’une source étendue de 2 mm et d’énergie de 1 eV. Pour la figure 3.19b, la focalisation est optimisée pour des particules émises d’une source étendue aussi de 2 mm mais d’énergie d’émission de 10 eV. On remarque dans les deux cas que la focalisation des trajectoires dépend de la taille de la source. Ainsi, pour une même énergie, l’étendue de la tache focale sur le détecteur croît rapidement avec l’augmentation de la taille de la source. Cet effet est encore une fois la manifestation de l’aberration sphérique de la lentille électrostatique. L’effet est d’autant plus critique que la source est étendue et que l’énergie des particules collectées est importante. Pour les énergies d’émission allant jusqu’à 10 eV, on observe que la résolution que

l'on s'est imposé n'est pas respectée pour des tailles de sources étendues de plus de 4 mm, et ceci dans une situation où les tensions sont ajustées pour optimiser de telles énergies (cf figure 3.19b). Pour les particules de plus basse énergie, on observe que l'on peut conserver la résolution imposée, même pour des sources étendues de 6 à 7 mm, à condition d'optimiser la focalisation pour ces énergies (cf figure 3.19a). En revanche, lorsque la focalisation n'est plus optimisée pour l'énergie d'émission (conditions d'aberration chromatique), l'étendue de la source devient vraiment problématique, même pour une étendue de quelques millimètres. Par ailleurs, on remarque que pour les particules d'énergies les plus élevées, l'effet d'aberration sphérique devient prépondérant par rapport à l'aberration chromatique. En effet, la figure 3.19b nous montre que dans une situation où la focalisation a été optimisée pour des particules de 10 eV, ces dernières se trouvent focalisées de manière moins correcte que des particules de faible énergie lorsque l'étendue de la source atteint les 10 mm.

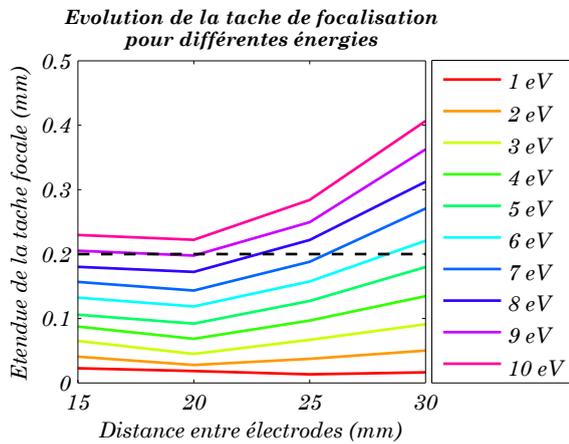
Nous avons également tenté de voir s'il était possible de réduire l'aberration sphérique en optimisant la focalisation pour des étendues de source supérieures à 2 mm. Le résultat des simulations est donné figures 3.19c et 3.19d où la focalisation est ajustée pour une source étendue de 10 mm et des énergies respectives de 1 eV (figure 3.19c) et 10 eV (figure 3.19d). On observe qu'en diminuant légèrement la tension sur l'électrode d'extraction, il est possible de réduire l'aberration sphérique. Cependant, il n'est pas possible en jouant uniquement sur les tensions d'accélération de supprimer l'aberration. De plus, même avec ces optimisations, l'effet reste important pour les sources de large étendue.

En conclusion, on s'aperçoit qu'il est difficile de conserver une bonne résolution énergétique lorsque l'espace de génération de particules devient trop volumineux. Pour une fenêtre de détection en énergie d'une dizaine d'électrons-volts et la géométrie de lentille électrostatique utilisée dans les simulations ci-dessus, cet espace s'apparente à une sphère de diamètre d'environ trois millimètres.

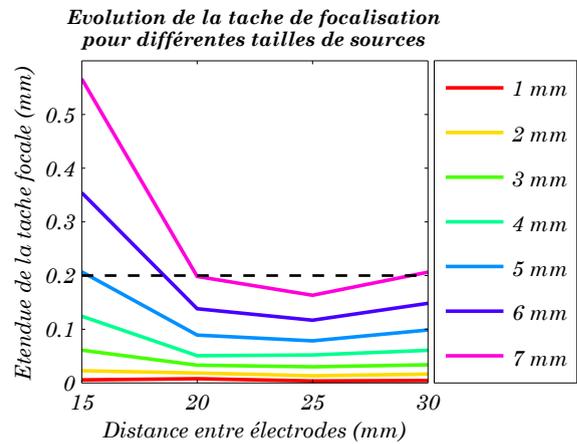
Étude des aberrations en fonction de la géométrie de la lentille électrostatique

Nous venons de mettre en évidence des effets d'aberration chromatique et sphérique au niveau de la lentille électrostatique. Dans cette sous-section, nous allons étudier l'influence de la géométrie de la lentille sur ces aberrations, afin de voir s'il est possible de les réduire. Au niveau de la géométrie de la lentille, nous relevons plusieurs paramètres pouvant influencer la focalisation des trajectoires électroniques, comme l'espacement entre électrodes, le diamètre du trou au centre ou encore l'épaisseur de ces dernières. Les paramètres que nous étudierons concernent l'espacement entre électrodes, ainsi que la taille du trou central, qui sont les principaux paramètres influençant la courbure des équipotentielles. Nous réalisons donc le même type de simulations que dans la section précédente, mais pour différentes géométries de lentille. Pour chaque série de simulations, un seul paramètre est varié à la fois.

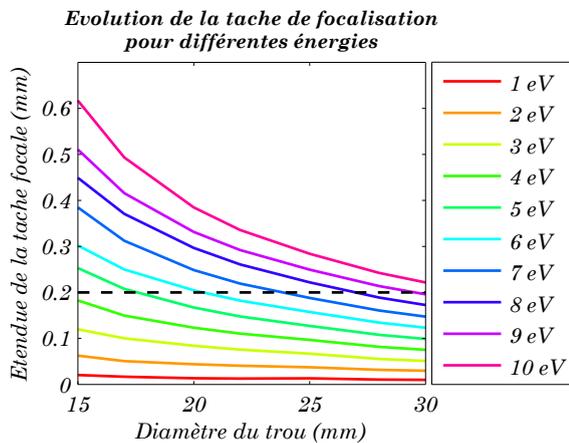
La première série de simulations concerne la distance entre les différentes électrodes. Nous faisons varier cette distance de 15 mm à 30 mm par pas de 5 mm, en conservant le même écartement entre les trois électrodes, et en fixant le diamètre du trou au centre des électrodes à 25 mm. À chaque écartement correspond un fichier source SIMION, où les potentiels appliqués aux électrodes sont ajustés de façon à focaliser au mieux des par-



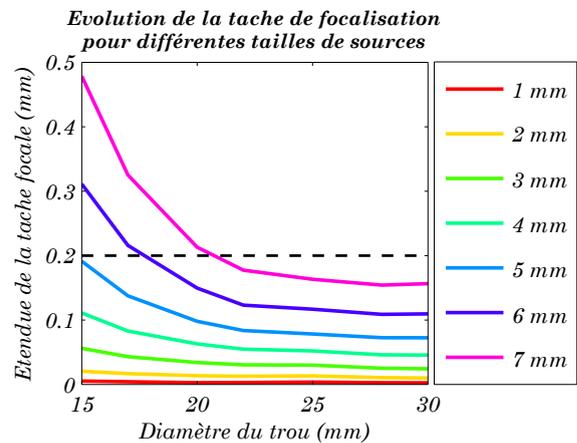
(a) Étude de l'aberration chromatique en fonction de l'espacement entre électrodes.



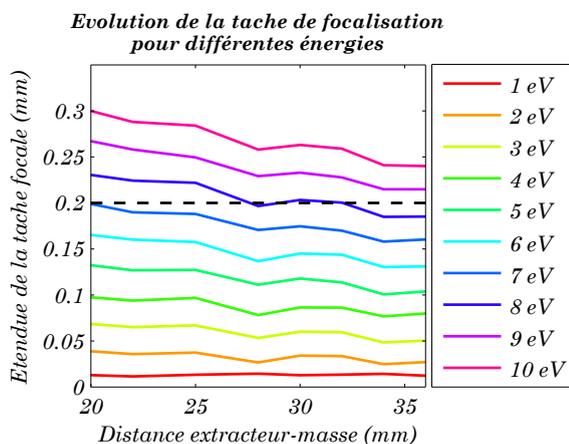
(b) Étude de l'aberration sphérique en fonction de l'espacement entre électrodes.



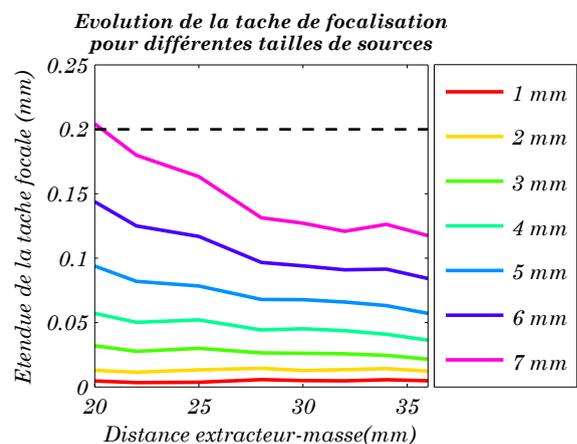
(c) Étude de l'aberration chromatique en fonction du diamètre du trou au centre des électrodes.



(d) Étude de l'aberration sphérique en fonction du diamètre du trou au centre des électrodes.



(e) Étude de l'aberration chromatique en fonction de la distance entre l'électrode de masse et celle d'extraction.



(f) Étude de l'aberration sphérique en fonction de la distance entre l'électrode de masse et celle d'extraction.

FIGURE 3.20 – Étude des aberrations chromatique et sphérique pour différentes géométries de lentille électrostatique. Pour les figures a, c et e, la taille de la source a été fixée à 2 mm. Pour les figures b, d et f, l'énergie d'émission a été fixée à 1 eV.

ticules d'énergie de 1 eV, issues d'une source large de 2 mm. L'étendue des impacts sur le détecteur est alors mesurée pour chaque énergie et chaque taille de source. Les résultats de simulations sont présentés figures 3.20a (étude de l'aberration chromatique) et 3.20b (étude de l'aberration sphérique). De manière similaire, nous effectuons une deuxième série de simulations où nous faisons varier cette fois-ci le diamètre du trou au centre des électrodes. Le diamètre est varié de 15 mm à 18 mm par pas de 1 mm, puis de 18 mm à 30 mm par pas de 2 mm. La distance entre les électrodes a été fixée à 25 mm, pour cette série de simulations. Les résultats sont présentés figures 3.20c (étude de l'aberration chromatique) et 3.20d (étude de l'aberration sphérique). Enfin, la dernière série de simulations concerne une étude de la distance entre électrodes, mais de manière non équidistante. Nous fixons pour cela la distance entre les deux premières électrodes (*répulseur* et *extracteur*) à 25 mm, et nous faisons varier l'écartement entre cette deuxième électrode et l'électrode de masse, de 20 mm à 36 mm, par pas de 2 mm. Le diamètre du trou au centre des électrodes est fixé à 25 mm, comme pour la première série de simulations. Le résultat des simulations est donné figures 3.20e (étude de l'aberration chromatique) et 3.20f (étude de l'aberration sphérique).

Interprétation des résultats et choix d'une géométrie

Les résultats de simulations montrent clairement que les aberrations chromatique et sphérique diminuent avec l'augmentation de la taille du trou au centre des électrodes. En ce qui concerne l'aberration sphérique, on observe que l'optimum est atteint pour un trou de 25 mm de diamètre. L'aberration chromatique, quant à elle, semble continuer à décroître légèrement, même au-delà de diamètres de trou dépassant les 30 mm. Cependant, cette décroissance reste assez faible et ne se voit que pour les énergies les moins optimisées, en terme de focalisation. On décide donc de choisir une géométrie de lentille avec un diamètre de trou égal à 25 mm pour les trois électrodes. On comprend assez bien pourquoi augmenter le diamètre des trous des électrodes permet de réduire l'aberration sphérique. En effet, de même qu'en optique géométrique, la taille de la source doit rester relativement faible comparée au rayon de courbure de la lentille (ici, courbure des équipotentielles). Augmenter la taille du trou des électrodes revient à diminuer la courbure des équipotentielles, qui est responsable des effets d'aberration sphérique lorsque la source est trop volumineuse. En appliquant ce type de comparaison avec l'optique géométrique, on peut raisonner de la même façon avec l'aberration chromatique. Ainsi, pour une différence d'énergie donnée, on s'attend à voir l'aberration augmenter avec le rayon de courbure des équipotentielles. C'est en effet ce que l'on observe ici (cf 3.20c). L'évolution de l'aberration est nettement plus remarquable pour les énergies les plus élevées, qui ne se situent pas dans une configuration de voltages optimums et qui sont donc plus sujets à l'aberration.

En ce qui concerne l'espacement entre électrodes, on remarque encore une fois que l'aberration sphérique diminue lorsque l'on augmente celui-ci. Dans une configuration où les électrodes sont espacées de manière équidistante, on observe une franche diminution de l'aberration pour des distances comprises entre 15 et 20 mm, et un optimum autour de 25 mm. Dans une configuration où la distance *répulseur-extracteur* est fixée, la diminution de l'aberration avec l'espacement entre *répulseur* et *masse* est moins importante. Pour des distances dépassant les 35 mm, l'évolution semble se stabiliser. On explique cette évolution

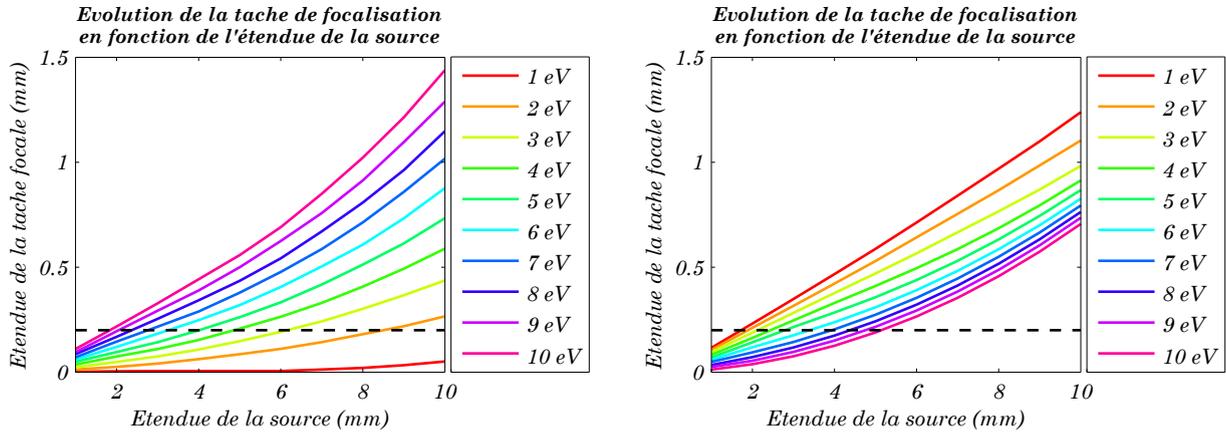
une fois de plus par la courbure des équipotentielles qui a tendance à être moins prononcée lorsque l'espacement entre électrodes augmente. En effet, le gradient de potentiel de part et d'autres des électrodes étant moins intense, l'effet de fuite du champ électrique au travers des trous se retrouve réduit.

Étrangement, on observe un comportement différent avec l'aberration chromatique, dans la situation représentée figure 3.20a (électrodes espacées de manière équidistante). A la différence de l'aberration sphérique, l'aberration chromatique augmente avec l'espacement entre les électrodes, lorsque celui-ci dépasse les 20 mm. Pourtant, pour les raisons énoncées plus haut, on s'attendrait à voir évoluer l'aberration chromatique dans le même sens que l'aberration sphérique. Ce résultat non attendu montre l'importance des simulations, vis-à-vis de l'optimisation de la performance du spectromètre. Concernant la géométrie de la lentille électrostatique, il va donc falloir trouver un compromis, permettant de satisfaire aux deux types d'aberrations. Un espacement entre électrodes compris entre 20 mm et 25 mm semble raisonnable. Dans notre cas, en raison de la situation critique concernant la longueur d'interaction jet moléculaire-faisceau VUV, nous décidons de privilégier l'aspect aberration sphérique et nous choisissons donc pour la suite un espacement entre électrode de répulsion et électrode d'extraction de 23 mm. Pour ce qui est de la distance entre l'électrode d'extraction et celle de masse, le problème ne se pose pas puisque l'aberration chromatique évolue dans le même sens que l'aberration sphérique (cf figures 3.20e et 3.20f). L'évolution des aberrations semblant se stabiliser autour de distances proches des 35 mm, nous fixons pour la suite une distance de 34 mm entre ces deux électrodes.

Simulations avec la géométrie choisie

Nous réalisons dans ce paragraphe quelques dernières simulations avec les paramètres géométriques choisis précédemment, dans le but d'avoir une idée des capacités de focalisation du spectromètre, après son optimisation. Pour cela, nous effectuons des simulations du même type que celles présentées figure 3.19 où nous regardons pour différentes énergies l'évolution de la qualité de focalisation (autrement dit, l'étendue sur le détecteur des impacts provenant d'une même énergie) en fonction de la taille de la source d'émission. Les résultats sont présentés figure 3.21. Afin de pouvoir comparer aux simulations précédentes de la figure 3.19, nous avons conservé la même tension d'accélération sur l'électrode de répulsion (5 kV) et la tension appliquée à l'électrode d'extraction a été ajustée de façon à optimiser la focalisation de particules d'énergies de 1 eV (figure 3.21a), 5 eV ou 10 eV (figure 3.21b), et émises d'une source étendue de 2 mm.

Les résultats montrent une franche amélioration de la qualité de focalisation comparée aux simulations présentées figure 3.19, en particulier pour les basses énergies, lorsque celles-ci sont optimisées (cf figure 3.21a). Dans une telle situation, la faible divergence de la tache focale avec l'augmentation de la taille de la source est remarquable. Ainsi, pour les énergies de 1 eV, l'étendue de la tache focale reste bien en dessous de la limite de résolution imposée, même pour des tailles de sources atteignant les 10 mm. L'amélioration est aussi présente pour des énergies d'émission plus élevées mais la limite de résolution reste vite atteinte. Cela montre que nous sommes parvenus à optimiser davantage l'aberration sphérique que l'aberration chromatique. En effet, en comparant les figures 3.19a et 3.21a, on remarque



(a) Focalisation optimisée pour des énergies d'émission de 1 eV et une source dont l'étendue mesure 2 mm. ($V_R = 5$ kV ; $V_E = 3714$ V.)

(b) Focalisation optimisée pour des énergies d'émission de 10 eV et une source dont l'étendue mesure 2 mm. ($V_R = 5$ kV ; $V_E = 3697$ V.)

FIGURE 3.21 – Évolution de la tache d'impacts sur le détecteur en fonction de l'étendue de la source.

que la limite de résolution pour les énergies de 10 eV est atteinte dans les deux situations aussi rapidement (autrement dit, pour une étendue de source proche des 1,5 mm), alors que la divergence de la tache focale lorsque la source mesure 10 mm est bien plus faible dans la seconde situation que pour la première (1,5 mm contre 2 mm). Ce résultat est également observable lorsque l'on cherche à optimiser la focalisation pour les énergies plus élevées (cf figures 3.19b et 3.21b). On remarque que la divergence de la tache focale avec l'augmentation de la taille de la source a diminué environ d'un facteur deux au niveau d'une source large de 10 mm, alors que le gain est moindre pour des sources de plus faible étendue. Ceci s'explique peut-être par le fait que les simulations présentées figure 3.19 étaient effectuées pour une géométrie où les électrodes étaient espacées de 20 mm, au lieu des 23 mm maintenant présents, entre le *répulseur* et l'*extracteur*. Or, nous avons observé figure 3.20a que l'aberration chromatique augmentait avec l'espacement entre les électrodes, à l'inverse de l'aberration sphérique. De plus, on remarque sur cette figure que les énergies de 1 eV possèdent une évolution légèrement différente, avec un optimum pour des espacements plus importants entre électrodes. Ces deux effets pourraient donc être responsables du fait qu'entre ces deux simulations, l'aberration sphérique ait été plus améliorée que l'aberration chromatique.

Finalement, on constate que la focalisation est satisfaisante lorsque les particules émises traversent la lentille de manière pas trop excentrée par rapport à son axe de symétrie (analogie avec l'approximation paraxiale en optique géométrique : *conditions de Gauss* respectées), et ceci même dans une situation où la source est relativement étendue. En revanche, dès que les trajectoires des particules s'éloignent de cet axe, les effets d'aberrations commencent à se faire ressentir. Une façon d'empêcher les particules de s'éloigner de cet axe (particules de plus hautes énergies) consiste à augmenter les tensions d'accélération. En effet, les espèces chargées traversent dans ce cas plus rapidement la lentille électrostatique, ce qui réduit l'étendue du mouvement transverse. Cette notion peut paraître contre-intuitive puisque généralement, en raison de la résolution énergétique qui diminue

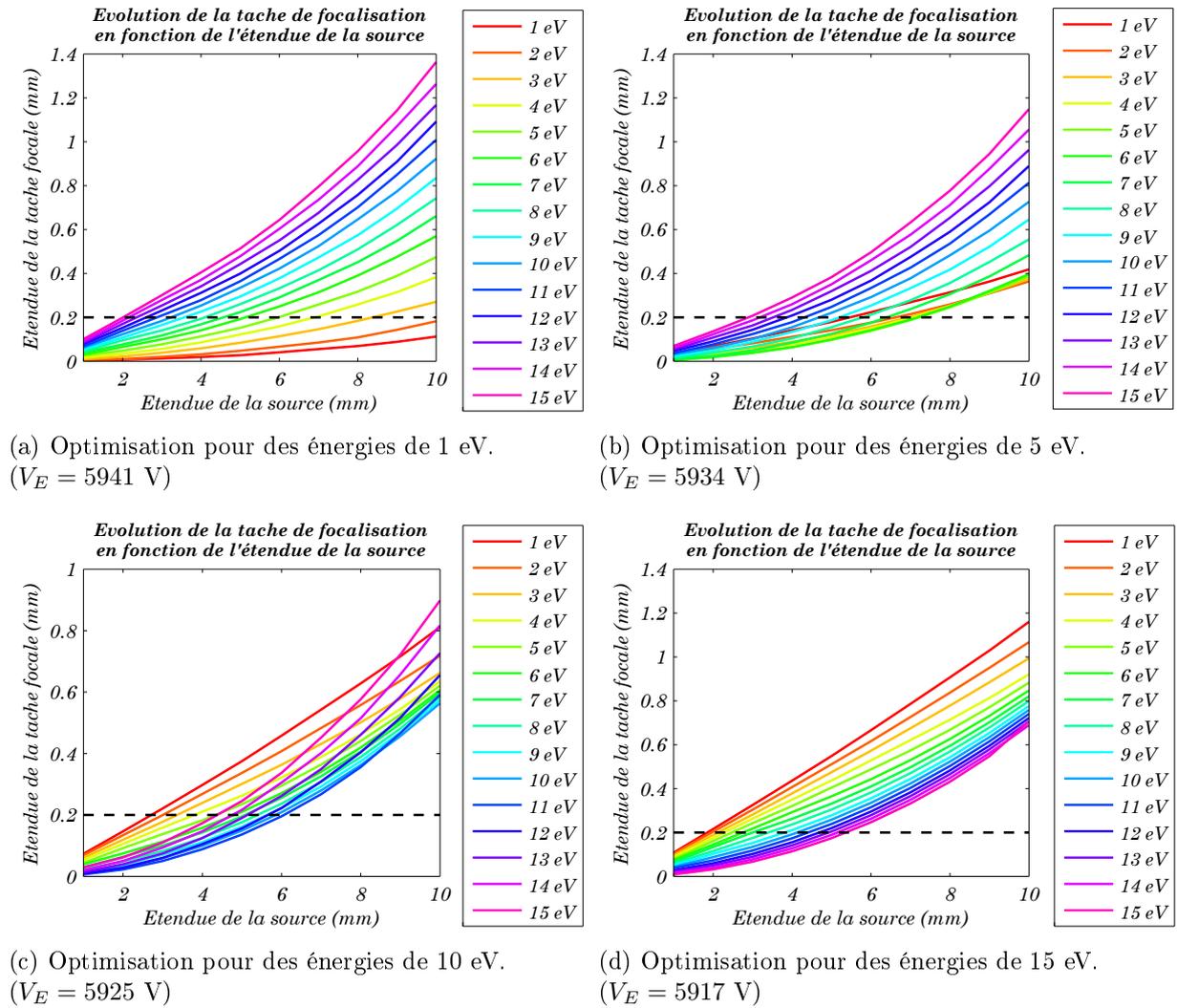


FIGURE 3.22 – Évolution de la qualité de focalisation pour différentes énergies en fonction de l'étendue de la source. Situation correspondant à une tension de répulsion de 8 kV.

lorsque l'on augmente la fenêtre de détection, on a tendance à diminuer les potentiels accélérateurs pour gagner en résolution. Cet argument est valable dans une situation où la perte de résolution due à la focalisation de la lentille électrostatique est négligeable à côté de la résolution imposée par le détecteur au travers du rapport $\Delta R/R$. Ici, notre élément de résolution limitant au niveau du détecteur (pixel de caméra imageant $75 \mu\text{m}$ de détecteur) est nettement inférieur à la perte de résolution liée à une mauvaise focalisation. Nous avons donc tout intérêt à travailler avec des tensions élevées, afin de minimiser les aberrations hors axe, liées au système de focalisation. Nous avons donc repris les simulations présentées figure 3.21 à propos de la nouvelle géométrie de lentille, mais en appliquant cette fois-ci une tension de répulsion de 8 kV. Le potentiel sur l'électrode d'extraction a été ensuite optimisé comme précédemment pour les différents cas de figures. A la différence des simulations précédentes, nous avons regardé l'évolution pour des énergies allant jusqu'à 15 eV, ce qui correspond à $V_R = 8$ kV, à une valeur de rayon d'impacts sur le détecteur proche de celle du rayon d'impacts produits par des particules de 10 eV accélérées avec une tension

de répulsion de 5 kV. Les résultats sont exposés figure 3.22 pour des situations optimisant la focalisation de particules de 1 eV (figure 3.22a), 5 eV (figure 3.22b), 10 eV (figure 3.22c) ou 15 eV (figure 3.22d). On constate de manière générale que pour une énergie donnée, la focalisation des particules a été améliorée par rapport à une situation utilisant une tension de répulsion de 5 kV. Dans les premier et dernier cas, correspondant respectivement à une focalisation optimisée pour des énergies de 1 eV et 15 eV (figures 3.22a et 3.22d), on observe que l'étendue des impacts provenant de particules de 15 eV est relativement similaire à celle provenant de particules de 10 eV mais accélérées avec une tension de répulsion de 5 kV (figure 3.21). Ceci montre que l'aberration chromatique a été considérablement réduite, puisque pour une perte de résolution comparable, nous détectons maintenant sur une fenêtre de 15 eV et non plus de 10 eV. Au final, en comparant au cas par cas, nous voyons que pour la figure 3.22a, aussi bien des particules d'énergie de 1 eV ou 2 eV, se retrouvent en dessous de la limite de résolution, même pour une source étendue de 10 mm. De même, des particules de 10 eV atteignent la limite de résolution pour des sources mesurant les 3 mm, contre un peu plus de 1,5 mm précédemment. Si l'on compare maintenant une situation où la focalisation a été optimisée pour ces dernières (figures 3.21b et 3.22c), on observe également une amélioration de la qualité de focalisation, avec une limite de résolution atteinte pour des tailles de sources proches de 6 mm, contre 5 mm précédemment. Cette amélioration est aussi valable pour les basses énergies, qui restent en dessous de la limite de résolution pour des sources approchant les 3 mm contre les 1,5 mm de la figure 3.21b.

Les cas de figures intermédiaires sont également intéressants, puisqu'ils permettent de suivre l'évolution de la focalisation en fonction de l'énergie optimisée. Nous avons relevé dans les quatre cas de figures l'étendue maximale de source satisfaisant à la limite de résolution imposée pour les particules optimisées en fonction de leur énergie (1 eV, 5 eV, 10 eV et 15 eV). Le résultat est représenté figure 3.23. La courbe d'évolution présente une forte décroissance au départ, qui diminue par la suite. Cette évolution est à mettre en

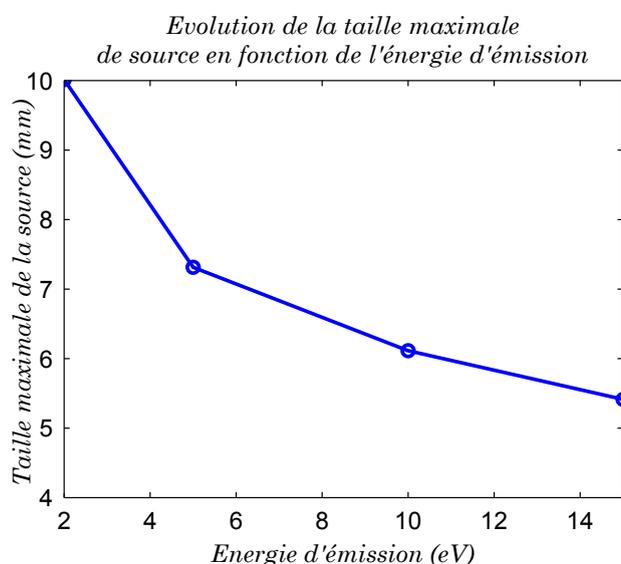


FIGURE 3.23 – Évolution de la taille maximale de source en fonction de l'énergie d'émission.

relation avec celle de l'équation 3.10, reliant le rayon du disque d'impacts à leur énergie ($R = N\sqrt{E_{k0}}$). En effet, les aberrations hors axe étant fonction de l'écartement vis-à-vis de l'axe, la courbe d'évolution figure 3.23 est elle-même une fonction de $\frac{1}{\sqrt{E_{k0}}}$. En extrapolant cette tendance, on peut espérer pour des énergies d'une vingtaine d'électrons-volts, rester au-dessus des 4 mm d'étendue maximale de source. Il est important de noter que la courbe présentée figure 3.23 s'applique uniquement à des situations où la focalisation a été optimisée à chaque fois, pour l'énergie considérée. Un autre aspect intéressant à prendre en compte concerne la gamme d'énergie sur laquelle la focalisation reste correcte. Nous voyons par exemple qu'une focalisation optimisée pour des énergies de 5 eV (figure 3.22b), satisfait un certain nombre d'autres énergies. Prenons le cas de particules d'énergies comprises entre 1 et 9 eV et émises d'une source large de 5 mm. Ces particules se retrouvent toutes focalisées telles que l'étendue de leurs impacts sur le détecteur reste inférieure à la limite de résolution. Ce résultat est assez marquant dans la mesure où nous voyons qu'il est possible, même avec une zone d'émission relativement étendue, de couvrir avec une résolution énergétique correcte une gamme d'énergie proche des 10 eV. Ceci nécessite toutefois à l'expérimentateur de trouver le bon rapport de tensions, correspondant au mieux aux conditions recherchées.

3.4.4 Bilan concernant l'optimisation de la géométrie du spectromètre

Nous venons de voir que la lentille électrostatique du spectromètre *VMI* était un élément sensible aux conditions d'utilisation, en particulier lorsque la région d'interaction dépassait un certain volume critique. Ce volume devient d'autant plus critique que la gamme d'énergie que l'on cherche à imager est importante. Les simulations que nous avons effectuées mettent en avant que les deux facteurs responsables de la dégradation de la qualité de focalisation n'étaient autres que l'aberration sphérique d'une part, et l'aberration chromatique d'autre part. Nous avons montré qu'il était possible de réduire ces aberrations, en jouant sur la géométrie de la lentille, au niveau de l'espacement entre les électrodes et du diamètre des trous centraux. Augmenter le diamètre des trous revient à minimiser la taille de la source par rapport aux dimensions de la lentille, notamment en réduisant la courbure des équipotentielles, ce qui a pour effet de réduire les deux types d'aberrations. L'espacement entre électrodes est plus délicat puisque les deux aberrations n'évoluent pas dans le même sens lorsque l'on modifie celui-ci. Nous avons réussi à trouver un compromis pour ce dernier, proche de la configuration optimisant les deux aberrations. La géométrie que nous avons choisie est basée sur des électrodes de diamètre 11 cm et percées d'un trou de 2,5 cm de diamètre, une distance de 23 mm entre *le repulseur* et *l'extracteur* et de 34 mm entre *l'extracteur* et *la masse*. Cette géométrie de lentille a permis de réduire principalement l'aberration sphérique. Pour une optimisation maximale de l'aberration chromatique, il est nécessaire de travailler avec des potentiels de répulsion élevés (8 kV dans notre cas), de façon à minimiser l'expansion transverse du nuage de particules lors de la traversée de la lentille. L'aberration sphérique se retrouve dans ces cas là, elle aussi réduite.

Avec cette géométrie, nous avons mis en évidence différents régimes de focalisation, plus ou moins sensibles aux dimensions de l'espace d'interaction. Une utilisation judicieuse des tensions appliquées aux électrodes permet d'optimiser soit une seule énergie mais avec une

qualité de focalisation accrue, même pour des sources très étendues (allant jusqu'au centimètre pour les faibles énergies), soit d'optimiser une gamme plus large d'énergies, mais en conservant une taille de source plus réduite. Typiquement pour une résolution théorique en énergie de 100 meV, nous avons montré avec cette géométrie que la gamme d'énergie pouvait s'étaler sur une dizaine d'électrons-volts avec une source mesurant 4 à 5 mm d'étendue, voir la quinzaine d'électrons-volts en réduisant l'étendue de la source à 3 mm.

En ce qui concerne *la longueur de vol* du spectromètre, nous avons opté pour *un temps de vol* de 50 cm. Avec des potentiels d'accélération de 2 kV, cela nous permet d'avoir une résolution en masse $\frac{\Delta m}{m} = 1,3\%$. La fenêtre de détection en énergie s'étend alors avec cette résolution massique à un peu moins d'une dizaine d'eV. Avec l'utilisation d'une tension de répulsion de 8 kV, on peut étendre la fenêtre de détection à 35 eV, en conservant une résolution énergétique théorique de 100 meV.

3.4.5 Conception du spectromètre

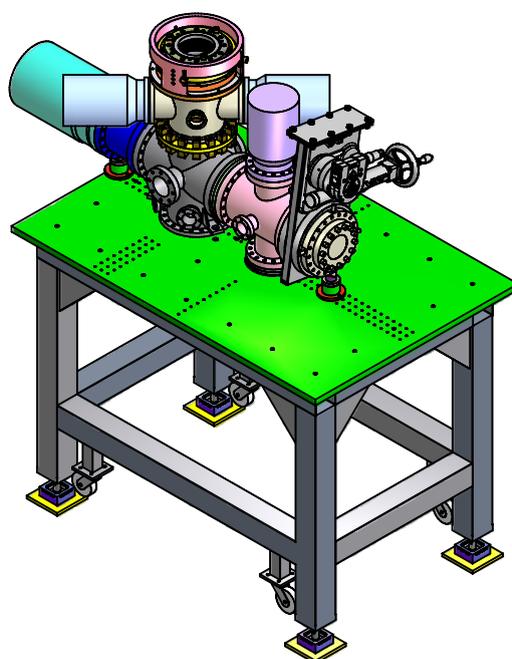
La figure 3.24 représente un schéma du spectromètre, tel que nous l'avons conçu au CELIA. On discerne en ce qui concerne l'instrument trois parties principales : la chambre où se fait l'expansion du jet moléculaire, la chambre d'interaction, et la chambre de détection, au bout du *temps de vol*. La chambre d'expansion moléculaire est pompée par deux pompes turbomoléculaires en face l'une de l'autre (pompes *Varian V301*), et dont la vitesse de pompage s'élève pour chacune à 250 l/s concernant le diazote. Ces deux pompes sont positionnées de part et d'autre du jet moléculaire, avec leur axe de rotation perpendiculaire à celui-ci. L'intérêt de posséder deux pompes plutôt qu'une seule de capacité double se situe d'une part au niveau de l'encombrement réduit du dispositif (brides d'entrée des pompes de diamètre 100 mm au lieu de 160 mm pour une pompe de capacité double), et d'autre part au niveau d'un pompage plus homogène, afin de ne pas perturber l'expansion du jet moléculaire. Aussi, lorsque qu'aucun jet moléculaire n'est injecté dans la chambre à vide, la pression minimale atteinte est de l'ordre de 10^{-8} mbar. Étant donné que nous ne nécessitons pas pour cette chambre d'atteindre les pressions compatibles avec *l'ultra-vide*, cette dernière fait intervenir au niveau de sa construction des brides de type *iso KF*.

Le jet moléculaire que nous utilisons est une vanne *Even-Lavie*, pulsée au kHz avec un temps d'ouverture réglable, non corrosive, et qui fournit un jet d'expansion supersonique. La buse (de forme conique et de diamètre de 250 μm en sortie) est située par construction à 176 mm de la bride par laquelle se fixe la vanne. Cette distance ne peut être réduite car elle assure d'après les constructeurs le bon fonctionnement de la vanne. Cette dernière est positionnée sur un système de translation (x, y, z, θ, φ), afin de pouvoir aligner correctement le jet moléculaire avec l'axe d'expansion, défini par la zone d'interaction (au centre des électrodes de répulsion et d'extraction), et l'orifice de *l'écorceur* de jet (*skimmer*) que nous utilisons. Le système de translation a été conçu au CELIA et permet une course selon x de 50 mm, et de quelques millimètres selon y et z , pour ajuster finement la position de la vanne avec l'orifice du *skimmer*. Ainsi, la distance buse-*skimmer* peut être variée de 7 cm à 12 cm. Nous disposons de trois *skimmers* de chez *BeamDynamics* dont le diamètre de l'orifice mesure 1 mm, 1.25 mm et 1.5 mm. Le *skimmer* dont le diamètre de l'orifice est intermédiaire (1.25 mm) est de type *nez long* et mesure 50 mm de haut (modèle 50.8 de

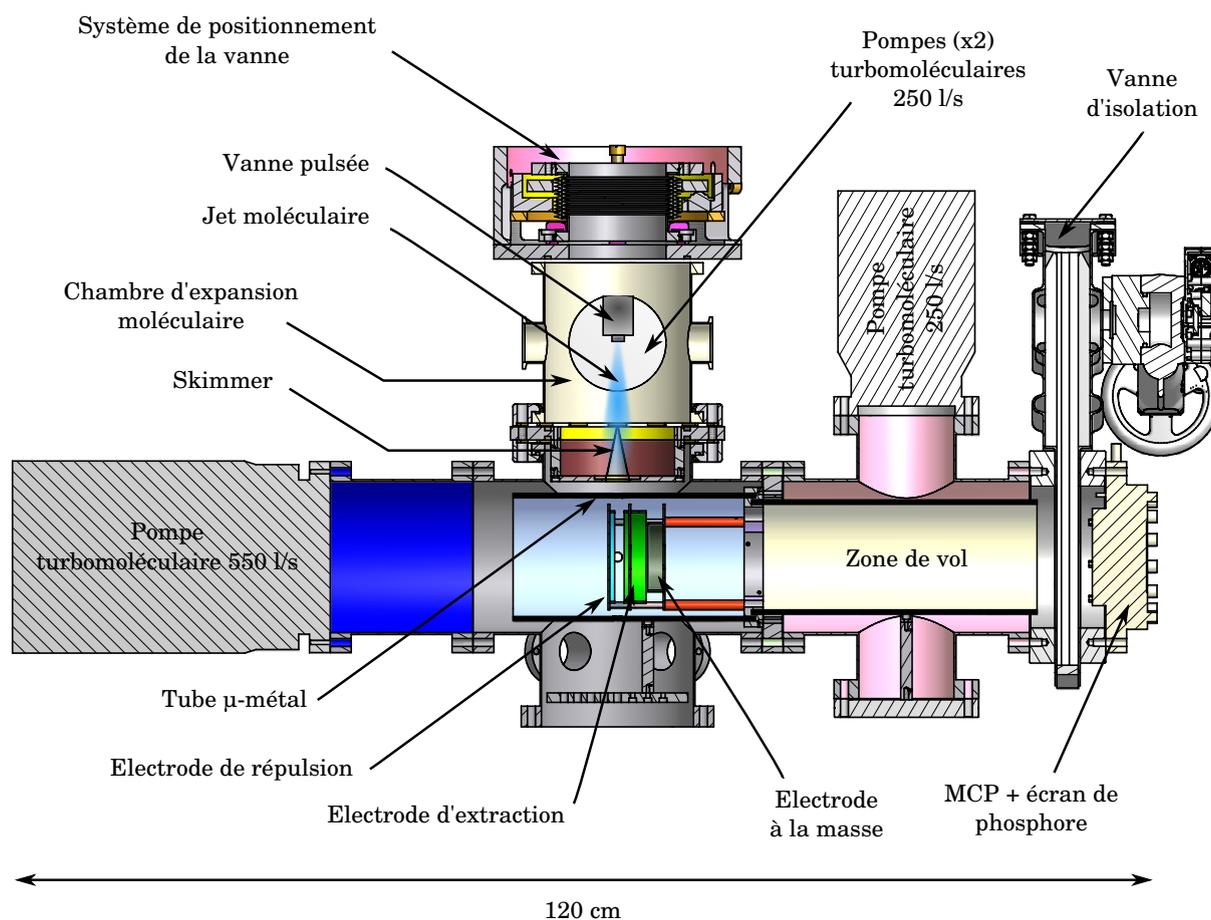
chez *BeamDynamics*), alors que les deux autres correspondent au modèle 2 de chez *BeamDynamics*, plus standard (hauteur de 25.4 mm). Lorsque l'expansion est active, les pressions atteintes dans la chambre à vide avec les régimes de fonctionnement que nous avons utilisés pour la vanne (pressions en amont d'une quinzaine de bars et temps d'ouverture d'une vingtaine de μs) sont de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} mbar.

La chambre d'interaction est reliée à la chambre d'expansion par l'orifice du *skimmer*. Afin de limiter les taux de fuite dans cette chambre, les brides de cette dernière sont de type *CF*. La chambre est pompée à l'aide d'une pompe turbomoléculaire de 550 l/s sur diazote (pompe *Varian V551*). Cette capacité de pompage permet d'obtenir des pressions résiduelles de l'ordre de 10^{-8} mbar lorsqu'aucune expansion moléculaire n'a lieu et une pression de l'ordre de 10^{-5} lorsque la vanne pulsée est en mode de fonctionnement. La pompe est positionnée dans l'axe du *temps de vol*, dans le but de faciliter le pompage de la zone d'interaction, protégée par un blindage magnétique en μ -métal de forme cylindrique (cf figure 3.24). Ce dernier permet d'éviter le mouvement de précession des électrons éjectés, dû au terme $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ de la force de Lorentz, qui peut être non négligeable pour des électrons énergétiques, même en présence seule du champ magnétique terrestre permanent. Pour une meilleure protection, le blindage est constitué d'une double paroi de 2×2 mm d'épaisseur. Quatre trous de 1 cm de diamètre et positionnés à 90° les uns des autres permettent de laisser passer le jet moléculaire ainsi que le faisceau laser (perpendiculaire au jet). Les électrodes sont fixées entre elles par l'intermédiaire de 2×3 tiges filetées isolantes, en matériau *Stumatite* (3 tiges entre chaque électrode). Trois autres tiges en inox permettent alors de fixer le système d'électrodes par l'intermédiaire de l'électrode de masse à une bride de la chambre à vide (tiges rouges sur le schéma figure 3.24). Les électrodes présentent une forme particulière avec une collerette incorporée en bordure, afin d'éviter des effets d'astigmatisme, pouvant apparaître lorsque l'on raccorde les électrodes à une borne de tension. Ainsi, les lignes de champ électrique sont canalisées par ces collerettes, de symétrie cylindrique. Nous avons vérifié auparavant qu'une telle géométrie d'électrode ne détériorait pas la focalisation des trajectoires électroniques/ioniques. Il est à noter que nous avons également inclus le tube de μ -métal dans nos simulations, en le raccordant à la masse.

La chambre de détection est reliée à la la chambre d'interaction par l'intermédiaire d'un tube (brides *DN 160 CF*), constituant la seconde partie du temps de vol et qui peut être démonté si l'on souhaite raccourcir la *longueur de vol* du spectromètre. On peut passer ainsi d'une longueur de 50 cm à une longueur de 25 cm, permettant alors de détecter des énergies de photoélectrons bien plus élevées (jusqu'à 100 eV). Cette partie du *temps de vol* est également protégée des champs magnétiques par un second tube de μ -métal. Cette chambre intermédiaire comporte aussi un port en *DN 100 CF* sur lequel est installée une pompe turbomoléculaire de 250 l/s (*Varian V301*), aidant à conserver au niveau du détecteur une pression de l'ordre de 10^{-7} mbar, même lorsque le jet moléculaire est présent dans la chambre d'interaction. Une vanne au diamètre de brides *DN 160 CF* permet d'isoler si nécessaire le détecteur (galettes de micro-canaux de 77 mm de surface active) du reste du spectromètre. Cette vanne comporte sur le côté une entrée *DN 40 CF*, reliée à la bride sur laquelle les galettes sont montées, et qui est utilisée pour connecter une jauge de pression. Ainsi, il est possible de connaître constamment la pression au niveau des galettes, même lorsqu'elles sont isolées.

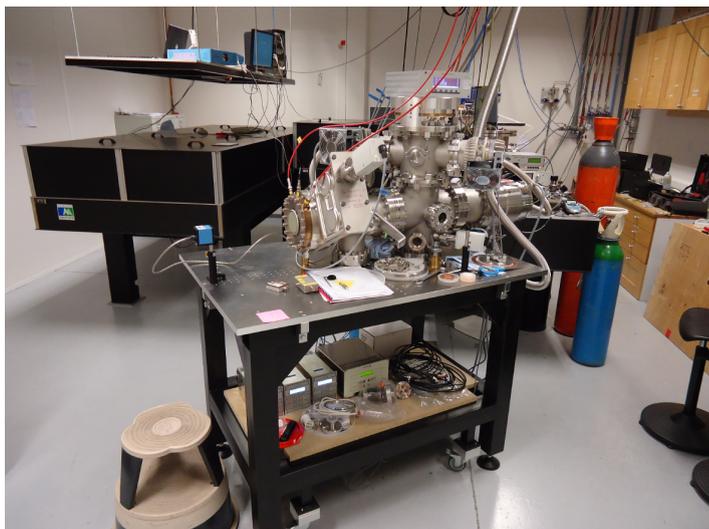


(a) Vue tridimensionnelle.

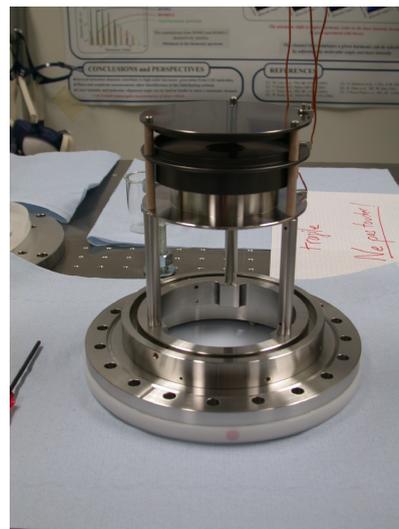


(b) Coupe longitudinale.

FIGURE 3.24 – Plan du spectromètre VMI



(a) Vue d'ensemble du spectromètre et de la salle Aurore1 du CELIA.



(b) Système d'électrodes constituant la lentille électrostatique.



(c) Vue de profil du spectromètre. La vue est inversée par rapport aux schémas présentés figure 3.24.

FIGURE 3.25 – Quelques photographies du spectromètre VMI du CELIA

CHAPITRE 4

TESTS ET CARACTÉRISATION DU SPECTROMÈTRE VMI

Ce chapitre décrit les tests expérimentaux qui ont permis de vérifier le bon fonctionnement du spectromètre *VMI* ainsi que du dispositif expérimental mettant en jeu l'approche de *spectroscopie EUV femtoseconde*, décrite dans le chapitre 1. Dans un premier temps, nous avons réalisé de simples expériences de photoionisation à 800 nm dans différents gaz, afin d'étalonner le *temps de vol* du spectromètre, et de déterminer le bon rapport de tensions permettant une focalisation optimale de la lentille électrostatique. Nous avons réalisé ensuite d'autres expériences de photoionisation, mais en utilisant cette fois-ci la ligne de photons harmoniques. Ces expériences nous ont aussi permis de vérifier l'imagerie du spectromètre, en étudiant les spectres de photoélectrons produits. En particulier, nous nous sommes servis de l'argon comme système cible, pour réaliser les divers tests. Enfin, nous nous sommes servis d'une ligne de lumière à 400 nm, mise en place pour les futures expériences envisagées sur l'acétylène, pour réaliser des expériences de photoionisation de type ATI sur l'argon. Nous avons alors étudié les spectres de photoélectrons produits. Ces spectres présentent des structures angulaires et des sous-structures énergétiques, que nous avons attribuées à des *résonances de Freeman*. Nous nous sommes intéressés à l'évolution de ces sous-structures en fonction de l'énergie d'excitation, en réalisant un contrôle fin de celle-ci, à l'aide d'une deuxième impulsion, centrée sur la même longueur d'onde, mais de plus faible intensité. Ce type d'études, mettant en jeu des phénomènes physiques déjà connus, nous a permis de réaliser un premier test d'expériences dynamiques au sein du spectromètre *VMI*, et de valider son fonctionnement pour les expériences à venir. Ce chapitre est organisé en trois parties, où nous détaillons les différentes études énoncées ci-dessus.

4.1 Tests de la détection en ions par photoionisation infrarouge

Les premiers tests effectués sur le spectromètre *VMI* ont consisté à détecter les ions, après ionisation multiphotonique infrarouge. Ce type d'expériences est simple à mettre en œuvre et produit des spectres de masses qui permettent de calibrer le temps de vol. De plus, en imageant les ions parents d'énergie cinétique nulle, on est capable d'optimiser le réglage de la lentille électrostatique et de déterminer le rapport de tensions à utiliser pour la suite.

4.1.1 Calibration de la lentille électrostatique

Afin de pouvoir utiliser le système d'imagerie du spectromètre, il est nécessaire de connaître le rapport entre les tensions d'extraction et de répulsion permettant de focaliser correctement les espèces sur le détecteur. Pour cela, nous avons utilisé le spectromètre dans son mode *imageur* d'ions. L'avantage de l'imagerie d'ions pour l'optimisation des tensions appliquées aux électrodes réside dans le fait qu'on dispose d'un signal important d'espèces émises avec une énergie nulle. En effet, en raison de la conservation du moment cinétique, les électrons sont éjectés lors de l'ionisation avec l'excédent d'énergie amené par les photons par rapport au potentiel d'ionisation, alors que les ions parents, de masse bien plus importante, sont émis avec une énergie cinétique quasi nulle. Or, l'observation d'espèces d'énergie nulle présente un intérêt pratique pour régler les tensions de focalisation de la lentille électrostatique car toutes les espèces sont projetées au centre du détecteur, avec une distribution isotrope. Dans une situation idéale, l'image donnée par le détecteur s'apparente à un point. Dans le cas pratique, ce point ressemble à une petite tache, dont l'extension dépend de plusieurs paramètres. D'une part, la résolution limite du spectromètre impose une taille minimale de tache, même lorsque les conditions d'imagerie sont correctes. Deuxièmement, aussi faible que soit la vitesse d'éjection des ions, celle-ci n'est pas exactement nulle, ce qui a tendance à élargir la tache de détection. Enfin, la tache peut être allongée dans la direction de propagation du jet moléculaire, dans une situation où la largeur de la distribution des vitesses du jet n'est pas négligeable devant la résolution du spectromètre (cf figure 4.3a). Lorsque le réglage de la lentille électrostatique n'est pas optimal, la tache d'ionisation se retrouve étendue sur le détecteur. En raison de la géométrie de la zone d'interaction, assimilable à un petit cylindre allongé (rayon égal au *waist* laser

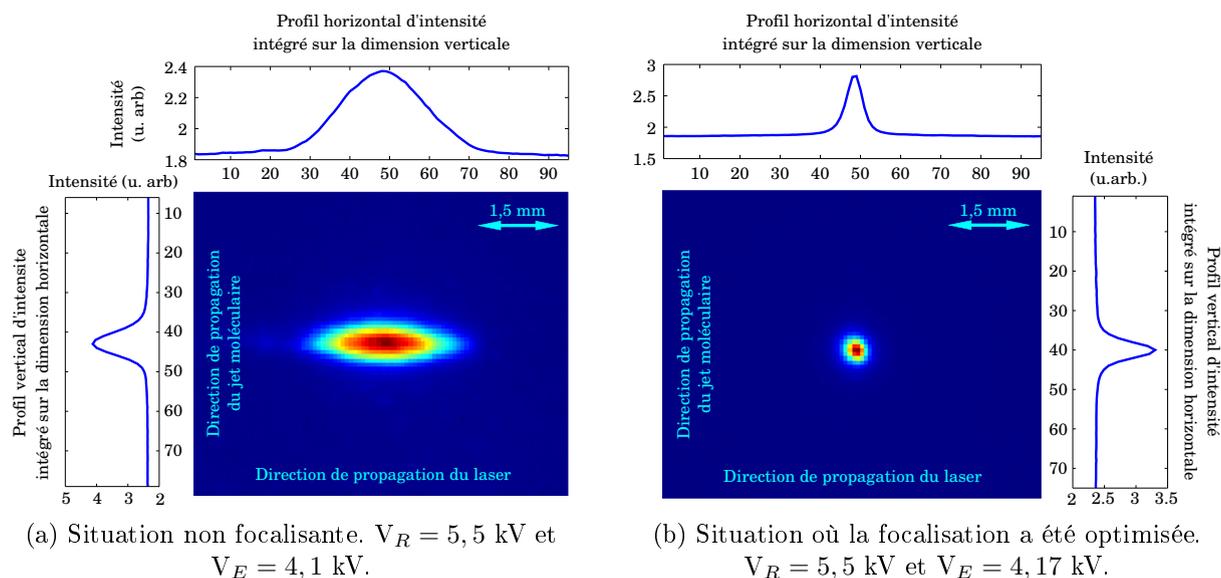


FIGURE 4.1 – Images d'ions obtenues par photoionisation à 800 nm de l'argon, dans une situation non focalisante (figure a) et une autre où le rapport de tensions a été ajusté pour optimiser la focalisation. Les deux images n'ont pas été obtenues le même jour et dans les mêmes conditions d'acquisition. Cependant, les échelles ont été respectées : 1 pixel de caméra ($6,45 \mu\text{m}$ de côté) correspond à une distance de $75 \mu\text{m}$ sur l'écran de phosphore. Abscisses graduées en pixels de caméra. L'origine des axes n'a pas été repérée par rapport au centre du spectromètre.

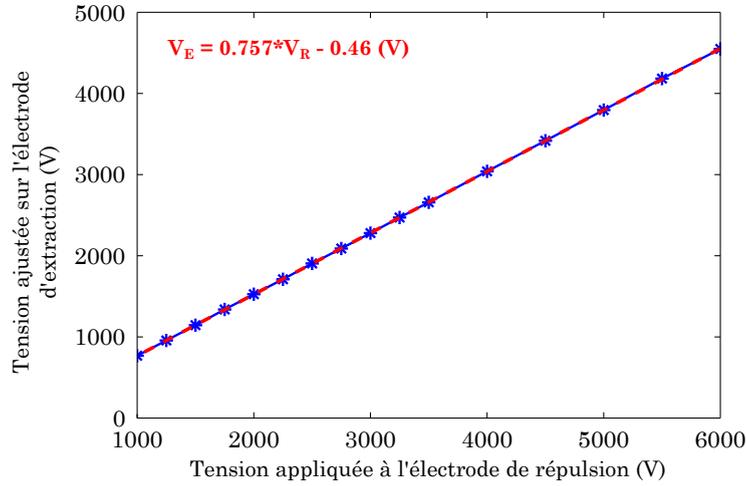


FIGURE 4.2 – Droite de calibration des tensions, obtenue par la photoionisation à 800 nm de l’argon (utilisation d’un jet effusif). Pour chaque point expérimental, une tension de répulsion a été fixée et la tension sur l’électrode d’extraction a été ajustée pour minimiser la tache d’impacts observée à la caméra. Les marqueurs bleus correspondent aux points expérimentaux et la droite en pointillés rouges à l’ajustement linéaire vis-à-vis de ces points.

et hauteur dépendant du diamètre du jet moléculaire au niveau de l’interaction et du paramètre confocal du foyer laser (dans le cas de l’ionisation multiphotonique)), l’extension de la tache d’ions non focalisés est plus importante dans l’axe de propagation du laser que dans la direction de propagation du jet moléculaire (cf figure 4.1a). Pour un réglage optimal de la lentille électrostatique, il convient donc de minimiser l’extension de la tache, en jouant sur le rapport de tensions appliquées aux deux électrodes. Nous avons réalisé cette opération pour différentes tensions de répulsion (de 1 kV à 6 kV), afin d’obtenir une droite de calibration, et d’en extraire le coefficient correspondant au rapport optimal entre les tensions (cf figure 4.2). On observe que les différents points sont bien alignés suivant une droite passant par l’origine, ce qui traduit bien la relation de proportionnalité attendue. En appliquant un ajustement linéaire à la série de points expérimentaux, on extrait le coefficient de proportionnalité α_{foc} qui vaut ici 0,757. Ainsi, pour une tension de répulsion souhaitée, la tension à appliquer à l’électrode d’extraction pour focaliser correctement des espèces d’énergie nulle s’écrit :

$$V_E = 0,757 \times V_R \quad (4.1)$$

avec V_E et V_R les tensions appliquées respectivement aux électrodes d’extraction et de répulsion. Bien évidemment, ce coefficient de proportionnalité ne s’applique qu’à des espèces dont l’énergie d’émission est proche de zéro. Pour des énergies plus élevées, en raison de l’aberration chromatique de la lentille, il convient d’appliquer une correction à ce coefficient. Cependant, ce coefficient permet de se placer dans un premier temps proche d’une situation idéale, qui peut être optimisée par la suite pour les énergies d’intérêt.

Les figures 4.3a et 4.3b montrent des images enregistrées sur la caméra dans une situation où les tensions ont été réglées pour une focalisation optimale mais obtenues avec deux types différents de jets moléculaires. Dans le premier cas, un simple jet effusif a été utilisé, constitué d’un capillaire de diamètre interne de 250 μm et long de quelques centimètres

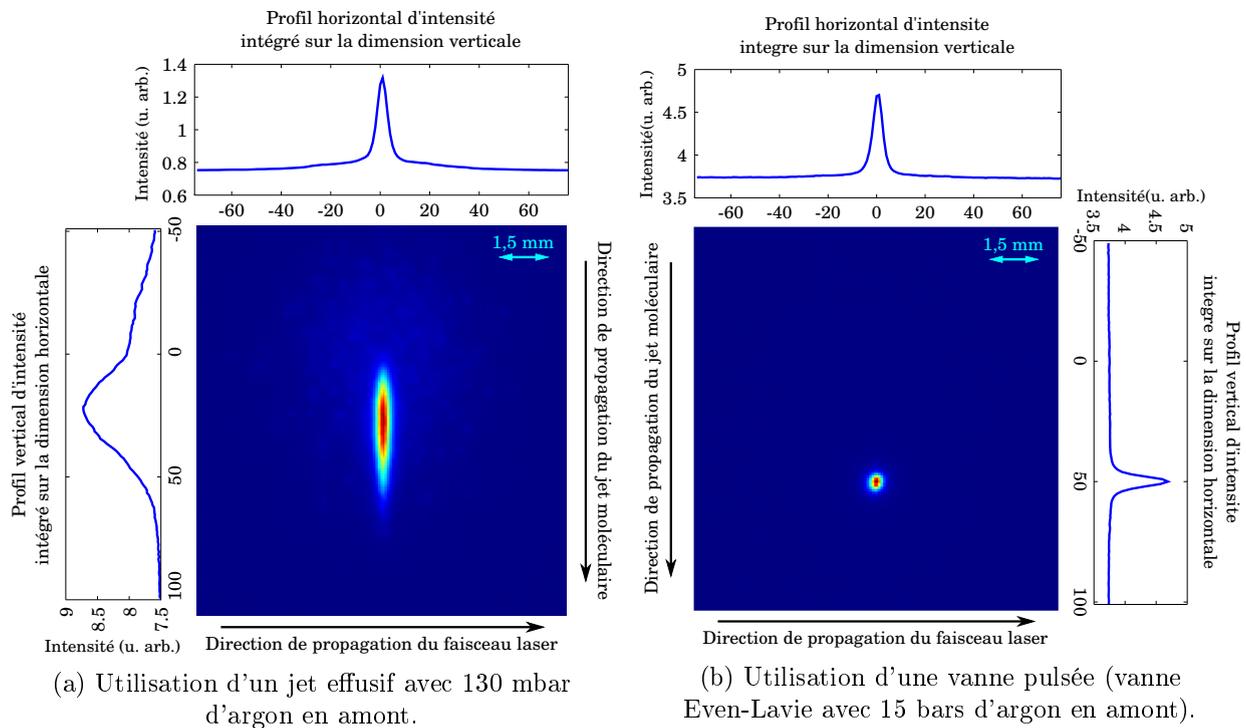


FIGURE 4.3 – Images enregistrées sur la caméra et représentant l’impact d’ions d’argon, émis avec une énergie cinétique nulle. Les tensions sur les électrodes ont été réglées pour optimiser l’imagerie du spectromètre. Pour les deux images, une lentille de focale de 50 cm a été utilisée pour focaliser le rayonnement infrarouge au sein du jet moléculaire.

et placé à 1 cm de l’orifice du skimmer. 130 mbar d’argon ont été injectés en amont de capillaire. L’ionisation est effectuée en focalisant avec une lentille de 50 cm de focale 100 μJ de faisceau (diamètre égal à 1 cm) à 800 nm (27 fs). On observe sur cette image que la tache est allongée dans la direction d’effusion du jet moléculaire. Cette élongation n’est pas un défaut d’imagerie mais résulte d’une distribution non-homogène des vitesses d’expulsion des atomes au sein du jet moléculaire. Au moment de l’ionisation, les ions sont émis sans énergie cinétique par rapport au référentiel de leur atome parent, mais possèdent la vitesse de ce dernier, par rapport au référentiel du spectromètre. Dans le cas d’une distribution de vitesses qui n’est pas piquée autour d’une valeur donnée, on observe alors une tache allongée dans la direction de dispersion des vitesses. Cette observation est caractéristique des jets effusifs et montre la sensibilité du spectromètre aux vitesses d’éjection. En revanche, dans la direction de propagation du faisceau, les ions sont focalisés sur une distance égalant une dizaine de pixels de caméra, ce qui correspond environ à une image large de 750 μm et qui prouve une focalisation correcte des espèces. Par ailleurs, on remarque au dessus de la tache de focalisation la présence de bruit de fond. Ce bruit provient des espèces externes au jet moléculaire, et qui sont présentes dans le spectromètre, même en l’absence de jet (gaz résiduel). Ces espèces possèdent une distribution de vitesses thermiques, isotrope dans l’espace. L’étendue de cette tache diffuse provient donc de la distribution d’énergie thermique des espèces. Le barycentre de la tache formée sur le détecteur par celles-ci indique la position du foyer laser. La différence de position entre cette zone et la tache d’impacts provenant du jet moléculaire donne la vitesse moyenne d’éjection des espèces au sein du jet moléculaire (vitesse thermique).

Dans le second cas, une vanne pulsée de type *Even-Lavie* a été utilisée. Cette vanne possède la particularité de produire un jet moléculaire supersonique et faiblement divergent. 80 μJ du faisceau à 800 nm (27 fs) ont été focalisés à l'aide d'un miroir torique de focale égale à 50 cm. On observe sur l'image que la tache de focalisation est bien symétrique (disque de quelques pixels de surface), ce qui signifie que la dispersion des vitesses au sein du jet moléculaire est négligeable à côté des capacités d'imagerie du spectromètre. Cette image montre bien la qualité du jet moléculaire produit avec cette vanne, comparé à un simple jet effusif. Le fait que l'on n'observe pas la présence de gaz résiduel montre aussi un niveau de signal plus intense en provenance du jet moléculaire pulsé. Enfin, on remarque que la tache d'ionisation est nettement plus excentrée de la zone d'interaction dans la direction de propagation du jet moléculaire que pour le jet effusif. Cela s'explique par la vitesse d'expulsion des espèces (vitesse supersonique), qui est plus importante que pour le jet effusif. En considérant que les espèces sont expulsées du jet effusif avec une énergie thermique, on peut alors évaluer grossièrement les vitesses des espèces au sein du jet supersonique. En effet, on dispose de la position moyenne sur le détecteur des deux taches d'ionisation, produites par les deux jets : 25 pixels pour la tache en provenance du jet continu et 50 pour celle résultant du jet pulsé. En prenant pour le jet continu une énergie moyenne de $k_B T$ (1 seul degré de liberté correspondant à la direction de propagation du jet) avec $T = 295$ K, on obtient une énergie moyenne de 25 meV. On détermine alors le coefficient de calibration du spectromètre par la relation :

$$R^2 = \alpha E \quad (4.2)$$

avec R la position de la tache par rapport au centre du détecteur, E l'énergie cinétique des ions formant la tache, et α le coefficient de calibration. Avec $R_{eff} = 25$ pixels et $E_{eff} = 25$ meV, on obtient un coefficient $\alpha = 25 \cdot 10^3 \text{ px}^2/\text{eV}$ (l'indice *eff* se référant au jet effusif)¹. On utilise alors ce coefficient ainsi que la position $R_{puls} = 50$ pixels de la tache d'ionisation reliée au jet pulsé pour déterminer l'énergie de translation E_{puls} des espèces au sein du jet. Le calcul donne une énergie cinétique de 100 meV, ce qui correspond dans le cas de l'argon à une vitesse d'expulsion de 694 m/s, soit environ 700 m/s. Cette valeur est à comparer à des mesures effectuées sur une vanne similaire (vanne *Even-Lavie* du laboratoire CAR de Toulouse) à l'aide d'une jauge à ionisation rapide, placée à une distance connue de la buse et donnant une vitesse de 625 m/s (15 bars d'argon en amont d'une buse de 250 μm de diamètre). De même, en utilisant le coefficient de calibration, on peut reconstruire la distribution de vitesses du jet moléculaire (cf figure 4.4). On observe que cette distribution possède une largeur à mi-hauteur de 75 m/s (mesurée à partir d'un ajustement gaussien). On peut introduire le *Speed Ratio* S permettant de rendre compte de l'aspect supersonique d'un jet moléculaire et qui est relié au *nombre de Mach* M par la relation suivante [Levine 87] :

$$M = S \sqrt{\frac{2}{\gamma}} \quad (4.3)$$

1. Étant donné que l'on ne dispose que d'un point, la valeur déterminée par ce coefficient n'est qu'approximative, d'autant plus qu'aucune opération de reconstruction de la sphère de Newton n'a été appliquée ici.

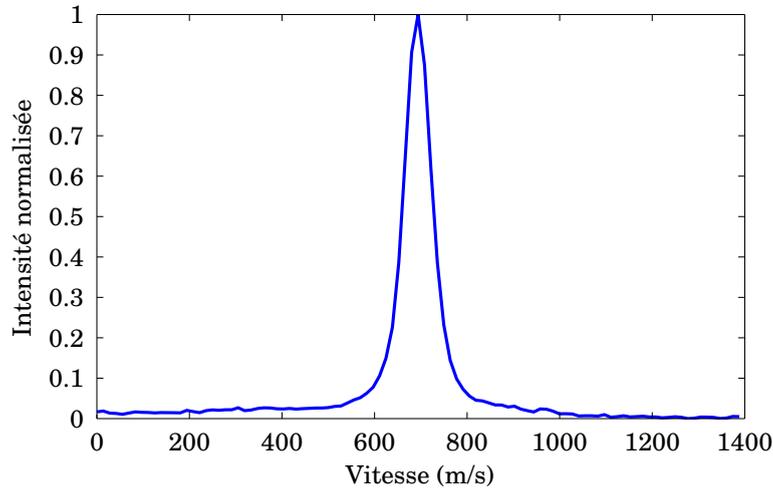


FIGURE 4.4 – Distribution de vitesses du jet pulsé Even-Lavie, obtenue à partir de la calibration réalisée avec le jet effusif. Paramètres du jet : 15 bars d’argon en amont de buse (forme conique, diamètre $250\ \mu\text{m}$), buse chauffée à $80\ ^\circ\text{C}$, temps d’ouverture $25\ \mu\text{s}$.

où $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ avec C_p et C_v les capacités thermiques massiques à pression constante d’une part et volume constant d’autre part. Lorsque que le facteur S est suffisamment élevé, la distribution de vitesses des espèces moléculaires qui est de type Maxwell-Boltzmann tend vers une gaussienne centrée sur la vitesse moyenne de l’écoulement supersonique. Dans ce cas limite, le *Speed Ratio* s’écrit alors [Hillenkamp 03, Irimia 09] :

$$S = 2\sqrt{\ln(2)} \frac{v_0}{\Delta v} \quad (4.4)$$

avec v_0 le centre de la distribution et Δv la largeur à mi-hauteur. Dans notre cas, on obtient un ratio S de 15,5, ce qui semble un peu faible comparé aux valeurs obtenues dans la littérature avec le même type de vanne pour des pressions similaires et qui indique un ratio S proche de 25 [Hillenkamp 03]. Cependant, pour les vannes de type Even-Lavie, ce ratio chute brutalement en dessous de 15 bars [Hillenkamp 03]. Aussi, il est possible que notre pression en amont de buse était légèrement inférieure à 15 bars, expliquant ainsi cette valeur plus faible de ratio. On pourrait penser qu’il est judicieux d’utiliser des pressions plus élevées en amont de buse, de façon à maximiser le ratio S . Toutefois, nous préférons conserver des valeurs de pressions raisonnables, afin de limiter l’apparition d’agrégats, facilement créés avec ce type de jet [Even 00].

4.1.2 Test de la détection en masse

Maintenant que nous avons vérifié que le dispositif de focalisation du spectromètre fonctionnait correctement, nous nous intéressons à la détection en masse. Pour cela, nous nous servons du même montage optique que précédemment, en focalisant le faisceau infrarouge au sein du spectromètre avec une lentille de focale de 50 cm. Nous disposons jusqu’à $650\ \mu\text{J}$ d’énergie par impulsion laser (durée 30 fs) et nous utilisons le jet effusif, qui est nettement suffisant pour ce genre de tests. Nous avons alors enregistré à l’aide d’un oscilloscope numérique différents spectres de masses, en fonction des paramètres expérimentaux (énergie laser et pression d’argon en amont de capillaire). La tension de répulsion

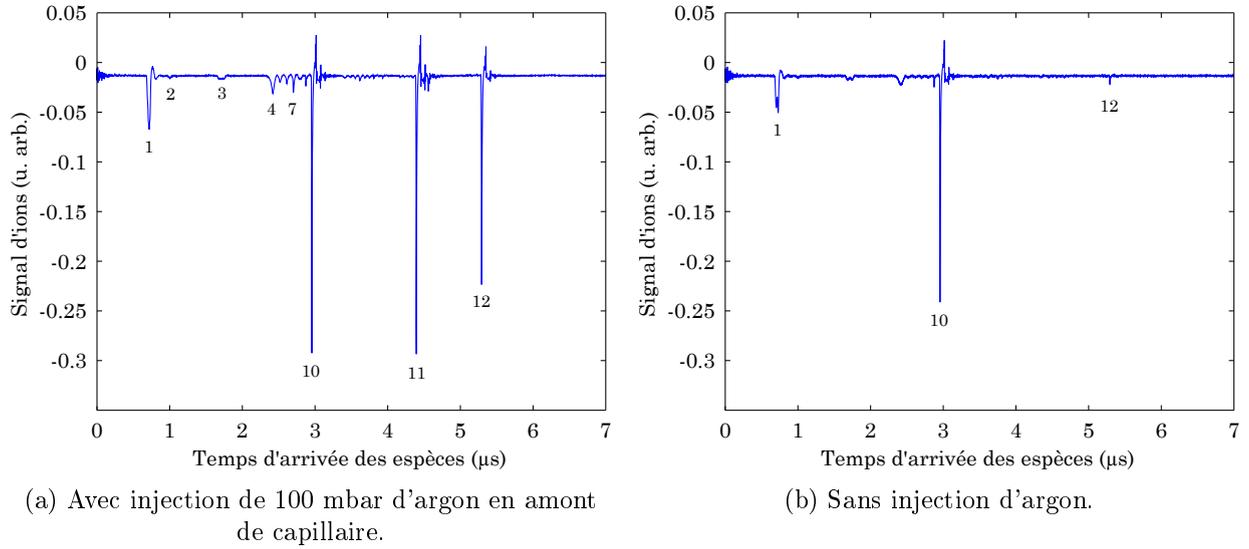
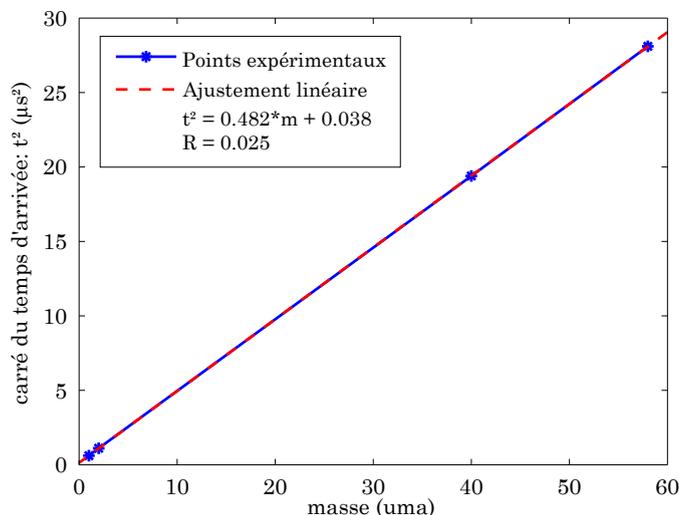


FIGURE 4.5 – Spectres de masses obtenus à 800 nm ($160 \mu\text{J}$, 30 fs), avec une tension de répulsion de 4 kV. Un pré-amplificateur de gain $\times 25$ a été utilisé et 1850 V ont été appliqués en sortie de galettes de micro-canaux. On remarque que le signal est négatif, ce qui est normal puisque l'on collecte le signal amplifié par les galettes, et qui est donc une quantité d'électrons.

qui a été utilisée est de 4 kV, ce qui correspond à une tension d'extraction de 3030 V pour focaliser correctement les espèces². La figure 4.5a montre une trace obtenue en injectant 100 mbar d'argon en amont de capillaire et en utilisant $160 \mu\text{J}$ d'énergie laser. On observe alors plusieurs pics de masse, correspondant aux différentes espèces présentes dans le spectromètre, en plus de l'argon. Ces espèces parasites résultent du fait que lors du premier test, le spectromètre était seulement sous pompage depuis 24 heures. Or, il est souvent fréquent de trouver des résidus d'eau dans les chambres à vide, lorsque celles-ci ont été exposées durant une longue période à l'air ambiant. Ces résidus finissent par disparaître dans le temps, avec un pompage secondaire efficace. Par ailleurs, durant la phase de construction de l'instrument, les différentes pièces en acier ont été nettoyées à l'aide d'éthanol et d'acétone. Il n'est donc pas étonnant de retrouver ces espèces au sein du spectromètre, ainsi que des fragments de corps organiques en provenance de ces dernières. Afin d'attribuer les différents pics aux masses correspondantes, nous avons indexé les plus fortes contributions de 1 à 12, dans l'ordre d'apparition en temps. Si l'on coupe le jet d'argon (cf figure 4.5b), on observe que le pic 11 disparaît totalement et que le pic 12 est fortement réduit. On en conclut que le pic 11 est probablement lié à l'argon (masse de 40 uma ³). L'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) ayant une masse plus importante (58 uma), on peut penser que le pic indexé par le chiffre 12 provient de celle-ci. De même, en faisant l'hypothèse que les deux premiers pics proviennent des ions H^+ et H_2^+ , on peut réaliser une première calibration à partir de

2. La focalisation des espèces n'est cruciale pour les spectres de masses que si l'on cherche à optimiser la résolution en masse. Dans certaines situations, pour éviter de saturer les canaux des galettes par des espèces prépondérantes par rapport à d'autres, on défocalise volontairement la lentille électrostatique.

3. L'abréviation *uma* fait ici référence à l'unité de masse atomique, qui peut quasiment être assimilée au nombre total de protons et de neutrons que contient l'espèce considérée.


 FIGURE 4.6 – Droite de calibration en masses du *temps de vol*.

la formule du *temps de vol* dont nous rappelons l'expression :

$$t \propto L \sqrt{\frac{m}{2qV_R}} \quad (4.5)$$

avec L la longueur de vol (50 cm), V_R le potentiel de répulsion et q la charge de l'ion. Aussi, en traçant la courbe $t^2 = f(m/n)$, avec n l'état de charge de l'ion considéré ($n = 1$ pour une simple ionisation et $n = 2$ pour une double ionisation), on est censé obtenir une droite si l'hypothèse qui a été suggérée est correcte. Nous avons relevé les *temps de vol* de ces quatre espèces (pics 1, 2, 11 et 12) et tracé la courbe $t^2 = f(m/n)$. Le résultat est montré sur la figure 4.6. Les quatre points sont correctement alignés et l'hypothèse quant à leur masse est vérifiée. A l'aide d'un ajustement linéaire, on extrait alors le coefficient de proportionnalité, ce qui nous permet d'identifier en masse les autres pics. Le tableau 4.1 recense les masses calculées pour les différents pics indexés. On observe que les différentes valeurs obtenues coïncident bien avec un nombre entier, avec une précision proche du dixième de masse atomique. On remarque que le pic 10 dont la contribution est assez forte dans les spectres possède une masse de 18 uma, ce qui est en parfait accord avec la masse de l'eau et qui confirme les hypothèses énoncées plus haut. On retrouve par ailleurs beaucoup de radicaux organiques, provenant probablement de la fragmentation de l'acétone ou de l'éthanol.

pic	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
rapport m/n	1.0	2.0	6.0	12.1	13.1	14.1	15.1	16.1	17.1	18.0	40.0	58.0
espèce identifiée	H ⁺	H ₂ ⁺	C ²⁺	C ⁺	CH ⁺	N ⁺	CH ₃ ⁺	O ⁺	OH ⁺	H ₂ O ⁺	Ar ⁺	C ₃ H ₆ O ⁺

TABLE 4.1 – Tableau recensant les masses calculées correspondant aux différents pics relevés.

La figure 4.7 montre le spectre précédent obtenu avec 100 mbar d'argon, avec l'assignation en masses des différents pics. Le fait que l'eau possède une contribution aussi forte

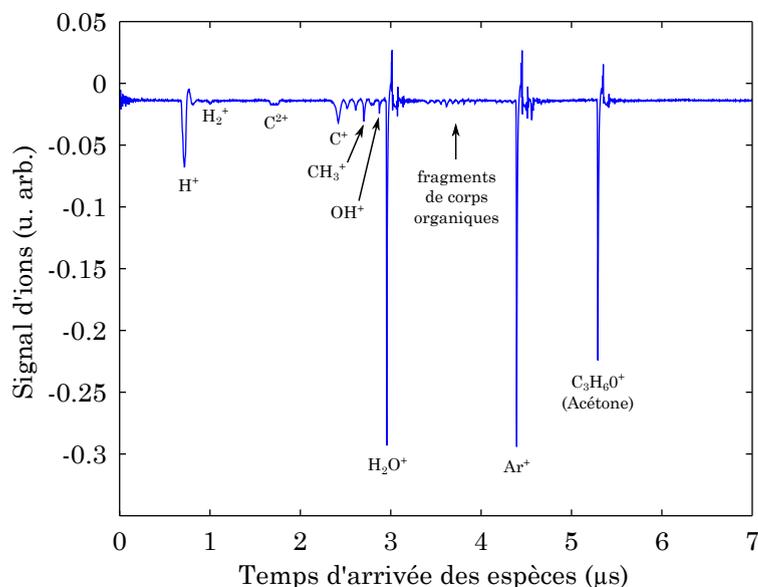
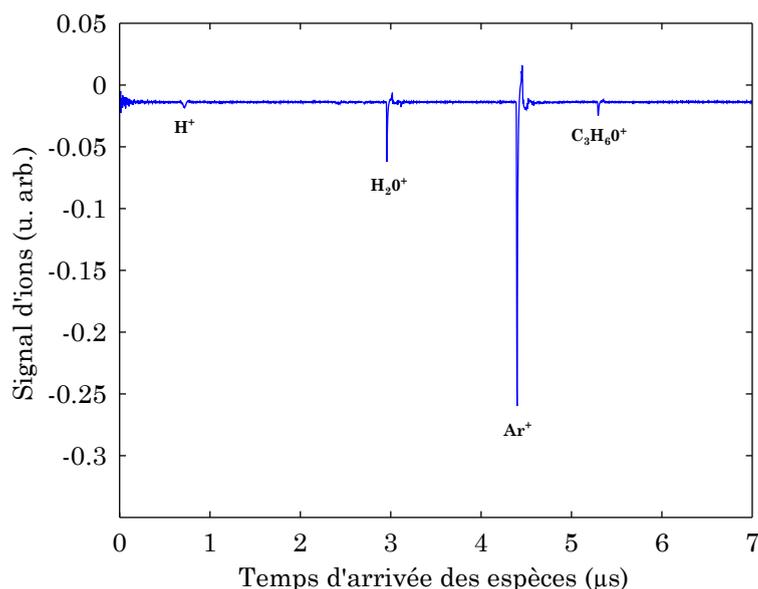


FIGURE 4.7 – Spectre de masses de la figure 4.5a, après attribution des masses.

FIGURE 4.8 – Spectre de masses avec injection de 100 mbar d'argon et utilisation de 235 μJ d'énergie laser.

provient de son potentiel d'ionisation (12,6 eV) qui est relativement faible, comparé à celui de l'argon (15,76 eV). Cela implique l'utilisation de deux photons infrarouges en moins pour le processus d'ionisation, ce qui explique sa forte contribution dans le spectre, malgré une proportion faible comparée à l'argon. Si l'on augmente l'intensité laser, on finit par saturer l'ionisation de l'eau et de l'acétone (I_p de 9,7 eV) à côté de celle de l'argon et on n'observe pratiquement plus que la contribution de l'argon (cf figure 4.8). Cette saturation est probablement amplifiée par la dissociation des espèces, qui doit augmenter avec l'intensité laser.

Les tests qui ont été effectués montrent un fonctionnement correct du spectromètre au niveau de sa détection en masse. On dispose maintenant d'une calibration pour *le temps de vol* avec l'utilisation d'une tension de répulsion de 4 kV, dans une configuration focalisée. Avec le coefficient de calibration déterminé, on peut alors calculer *la longueur de vol effective*, définie telle que :

$$t = L_{eff} \sqrt{\frac{m}{2qV_R}} \quad (4.6)$$

et qui est indépendante de la tension de répulsion utilisée, du moment que les tensions sont optimisées dans une configuration de focalisation. Cette longueur prend en compte la position de la région d'interaction dans la zone d'accélération qui n'est pas homogène. Ici, on obtient une longueur effective $L_{eff} = 61$ cm. A partir de cette longueur, on est censé pouvoir obtenir, pour n'importe quelle tension de répulsion utilisée, le temps de vol des espèces considérées. Dans la pratique, il est plus facile de disposer d'un coefficient de conversion, permettant d'obtenir directement le temps de vol d'une espèce, en fonction de sa masse en *uma* et de la tension de répulsion utilisée. Pour une simple ionisation, ce coefficient vaut ici $4,39 \times 10^{-5} s.V^{1/2}.uma^{-1/2}$ et s'utilise selon la relation :

$$t = 4,39 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{m}{V_R}} \quad (4.7)$$

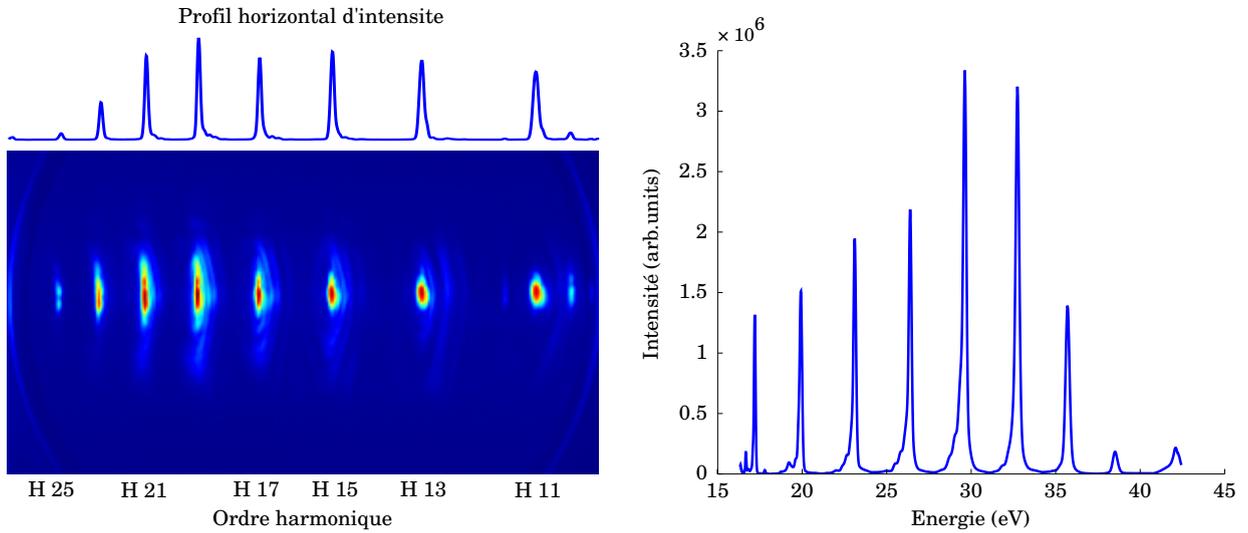
avec t le temps de vol exprimé en *s*, m la masse en *uma*, et V_R la tension de répulsion en *V*, dans une configuration focalisante.

4.2 Photoionisation EUV de l'argon

Nous venons de tester la détection en ions du spectromètre à l'aide du faisceau infrarouge et obtenu une loi de conversion pour *le temps de vol*. Nous allons maintenant tester le fonctionnement général du spectromètre avec la ligne EUV construite pour l'approche de *spectroscopie EUV femtoseconde*. Pour toutes ces études, nous travaillons avec l'argon qui est un gaz inerte, peu onéreux, et qui possède une section efficace d'absorption importante entre 15 et 30 eV. Nous commençons, comme précédemment par la détection en ions, en vérifiant que nous possédons bien une trace d'ionisation d'argon par le rayonnement EUV, puis nous testerons l'imagerie du spectromètre par la détection des photoélectrons produits lors de l'interaction.

4.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilise la ligne EUV dans la configuration où toutes les harmoniques sont focalisées dans le spectromètre ($f = 50$ cm). Les harmoniques sont produites en focalisant le faisceau infrarouge (800 μ J après diaphragme) dans une cellule de krypton (10 mbar) de 1 cm de long, à l'aide d'une lentille de focale d'un mètre. Le dispositif de focalisation n'étant pas placé sous vide pour ces premières expériences, la lentille est positionnée au plus près de la fenêtre d'entrée (silice fondue, 1 mm d'épaisseur). Un spectre harmonique obtenu dans ces conditions est représenté figure 4.9. Dans le but de s'affranchir des reliquats d'infrarouge, encore présents dans le faisceau harmonique, nous utilisons avant



(a) Image caméra de l'écran de phosphore avec représentation du profil horizontal (obtenu par une coupe prise au centre du faisceau). Image enregistrée durant 2 s, avec 1 kV appliqué aux galettes et 3 kV sur l'écran de phosphore.

(b) Profil harmonique obtenu par intégration du signal selon la dimension verticale de l'image de gauche. L'échelle des abscisses a été convertie en énergie (eV).

FIGURE 4.9 – Spectre harmonique généré à 800 nm dans une cellule de krypton. La différence de profil harmonique entre les deux images provient du fait que pour l'image de gauche, seule une coupe a été réalisée, alors que pour le spectre de droite, le signal a été intégré selon la direction verticale.

la focalisation du rayonnement un filtre d'aluminium de 150 nm d'épaisseur (filtre *Luxel*), permettant de couper les énergies de photons inférieures à une quinzaine d'électron-volts. En ce qui concerne le spectromètre, nous utilisons la vanne pulsée *Even-Lavie*, avec 15 bars d'argon en amont. Les valeurs des tensions appliquées aux électrodes ont été choisies relativement élevées ($\pm 5,5$ kV sur l'électrode de répulsion), afin de disposer d'une fenêtre de détection suffisamment importante en énergie.

4.2.2 Détection des ions

Nous commençons donc les tests de photoionisation harmonique par la détection d'ions, en dérégulant légèrement les tensions d'accélération, afin d'éviter une éventuelle saturation des canaux des galettes ($V_R = 5,5$ kV et $V_E = 4070$ V). La figure 4.10 montre un spectre de masses obtenu dans ces conditions. On observe uniquement le pic de masse lié à l'argon, pour un temps de vol de $3,68 \mu\text{s}$, qui est quasiment égal à la valeur obtenue théoriquement avec l'équation (4.7) ($3,74 \mu\text{s}$) alors que nous ne sommes pas dans des conditions de focalisation au niveau de la lentille électrostatique. On voit bien à travers ce spectre l'avantage de l'utilisation d'un rayonnement EUV, qui permet une ionisation directe à un photon. Dans ce type de situations, les photons étant assez énergétiques pour ioniser toutes les espèces, on observe uniquement les espèces prépondérantes (ici, l'argon). Le contraste entre le signal pic et le bruit de mesure est dégradé dans ce spectre, en raison du taux d'échantillonnage de l'oscilloscope, qui n'a pas été réglé suffisamment élevé. En effet, nous nous sommes aperçus dans la suite que le signal pic était cinq fois plus intense lorsque l'échantillonnage était réglé correctement.

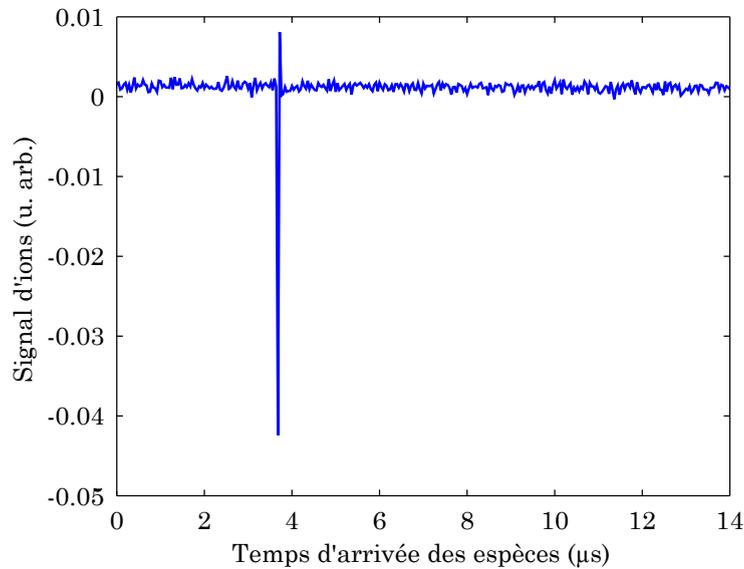


FIGURE 4.10 – Spectre de masses obtenu par la photoionisation harmonique de l’argon en appliquant 5,5 kV à l’électrode de répulsion et 4070 V à celle d’extraction. Paramètres d’amplification : 1700 V appliqués en sortie des galettes de micro-canaux, et utilisation d’un pré-amplificateur de gain $\times 25$.

4.2.3 Détection des photoélectrons

Photoionisation avec le faisceau harmonique seul

Maintenant que nous avons vérifié que l’ionisation de l’argon était bien présente, et sans trace d’espèces parasites, nous passons à la détection en électrons. Pour cela, nous inversons les polarités des tensions appliquées aux électrodes et nous nous plaçons dans une configuration focalisante ($V_R = 5500$ V et $V_E = 4170$ V). Nous envoyons alors le rayonnement harmonique entier au sein du spectromètre. La figure 4.11a représente un spectre de photoélectrons enregistré par la caméra dans ces conditions. On observe la présence de plusieurs disques, correspondant aux électrons issus de la photoionisation par les différentes harmoniques. On remarque que l’image est légèrement asymétrique au niveau de l’intensité : les anneaux sont plus intenses vers le haut de l’image que vers le bas. Nous avons attribué cet effet à une zone d’interaction mal centrée en verticale dans le spectromètre. Nous avons tenté de corriger cet effet pour les prochaines expériences. Par ailleurs, on observe également la présence d’un spot intense au centre de l’image, produit par des électrons de basses énergies. Le fait que le spot soit assez étendu laisse supposer que les électrons sont produits dans une région relativement vaste de l’espace, et qu’ils ne proviennent pas du jet moléculaire. L’origine du spot est donc peut-être due à des électrons arrachés aux électrodes par le faisceau EUV. Une réflexion de ce dernier vers le détecteur peut être a priori écartée au regard de la tache relativement centrée sur le détecteur et non diffuse. La figure 4.11b représente une coupe de l’image reconstruite à partir d’une inversion d’Abel. Excepté une ligne de bruit verticale, résultant du processus d’inversion, l’image inversée est plus propre que l’image brute, avec en particulier des anneaux bien plus fins.

La figure 4.12a montre le spectre de photoélectrons, obtenu en intégrant sur 360° le signal de l’image inversée, le long des différents anneaux. A chaque anneau correspond

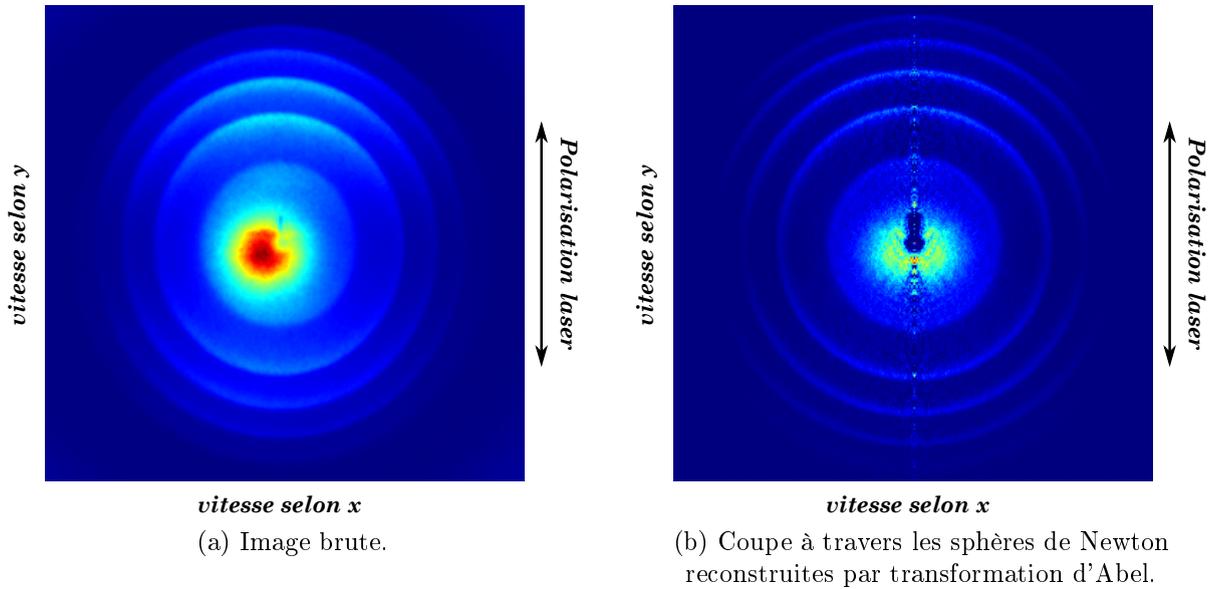


FIGURE 4.11 – Image de photoélectrons obtenue par photoionisation harmonique à 800 nm de l'argon (à gauche, l'image brute, directement enregistrée sur la caméra, et à droite, l'image après inversion d'Abel). Le temps d'acquisition est de 60 secondes, avec 1950 V appliqués en sortie de galettes et 3950 V sur l'écran de phosphore. Le trou au centre de l'image est lié à la dégradation de l'écran de phosphore par les espèces d'énergie nulle (lors de l'imagerie d'ions). La ligne de bruit verticale dans l'image inversée est un artefact provenant du processus d'inversion.

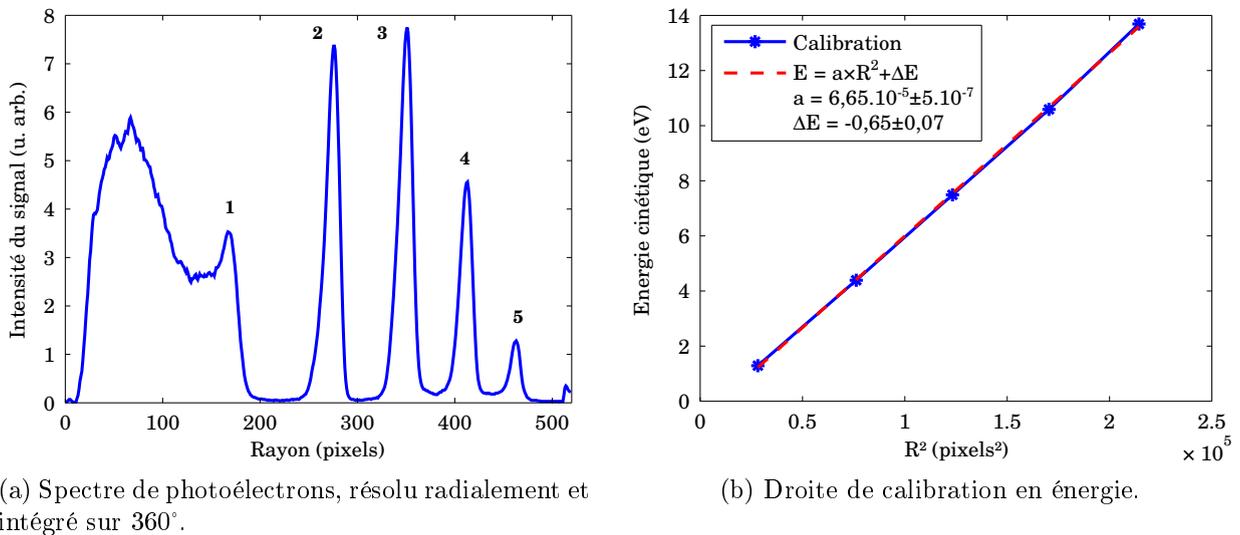


FIGURE 4.12

un pic de photoélectrons. Ce spectre est résolu en fonction du rayon du détecteur, et il convient de le convertir en énergie. Pour cela, nous avons indexé ces différents pics de 1 à 5, le premier étant assigné à la première harmonique au-dessus du seuil d'ionisation (harmonique 11). En considérant que les harmoniques sont produites exactement à 800 nm et connaissant le potentiel d'ionisation de l'argon (15,76 eV), on est alors en mesure de déterminer pour chaque pic l'énergie théorique des photoélectrons. Or, on rappelle que le rayon des anneaux formés sur le détecteur est proportionnel à la racine carrée de l'énergie

des particules émises. En relevant la position des différents pics et en traçant la courbe $E_k = f(R^2)$, avec E_k l'énergie cinétique des photoélectrons émis et R le rayon des anneaux sur le détecteur, on est alors censé obtenir une droite, dont la pente renseigne sur le coefficient de calibration en énergie. Cette courbe est tracée figure 4.12b. On observe que les cinq points sont bien alignés. A l'aide d'un ajustement linéaire, on extrait l'équation de la droite et on obtient le coefficient de calibration.

On remarque que la droite possède une ordonnée à l'origine d'environ -650 meV. Cette valeur qui devrait être nulle montre que l'énergie des pics de photoélectrons est légèrement plus élevée que celle que nous leur avons assignée, ce qui s'explique par un décalage vers le bleu de l'énergie des harmoniques (*blueshift*). Généralement, ce type d'effet survient lorsque l'ionisation devient importante. Deux processus sont alors à l'origine de cet effet : le décalage vers le bleu de la longueur d'onde du champ fondamental en raison de la dispersion du plasma, et la variation de la longueur d'onde harmonique en fonction de l'intensité du champ générateur (décalage vers le bleu dans le front montant de l'impulsion et inversement dans le front descendant). Lorsque l'ionisation est importante, la génération a surtout lieu durant le front montant, ce qui a pour effet de décaler le spectre harmonique vers le bleu. Ce décalage doit être pris en compte dans le spectre de photoélectrons en ajoutant 650 meV d'énergie à chaque pic. Le spectre converti en énergie est donné figure 4.13a. Sur ce spectre, seules les abscisses ont été modifiées en énergie, à partir de la transformation *rayon-énergie*. En toute rigueur, si l'on s'intéresse à l'amplitude relative des pics, il est nécessaire d'effectuer une renormalisation du spectre par le jacobien de la transformation. Cette renormalisation est donnée figure 4.13b. On n'observe pas vraiment de grosses modifications sur l'allure du spectre, mis à part pour les basses énergies, où le signal diverge artificiellement, en raison d'une singularité en $R = 0$.

Le spectre calibré en énergie montre que la fenêtre de détection s'étend jusqu'à 17 eV avec les tensions d'accélération utilisées ($5,5$ kV sur l'électrode de répulsion). En utilisant

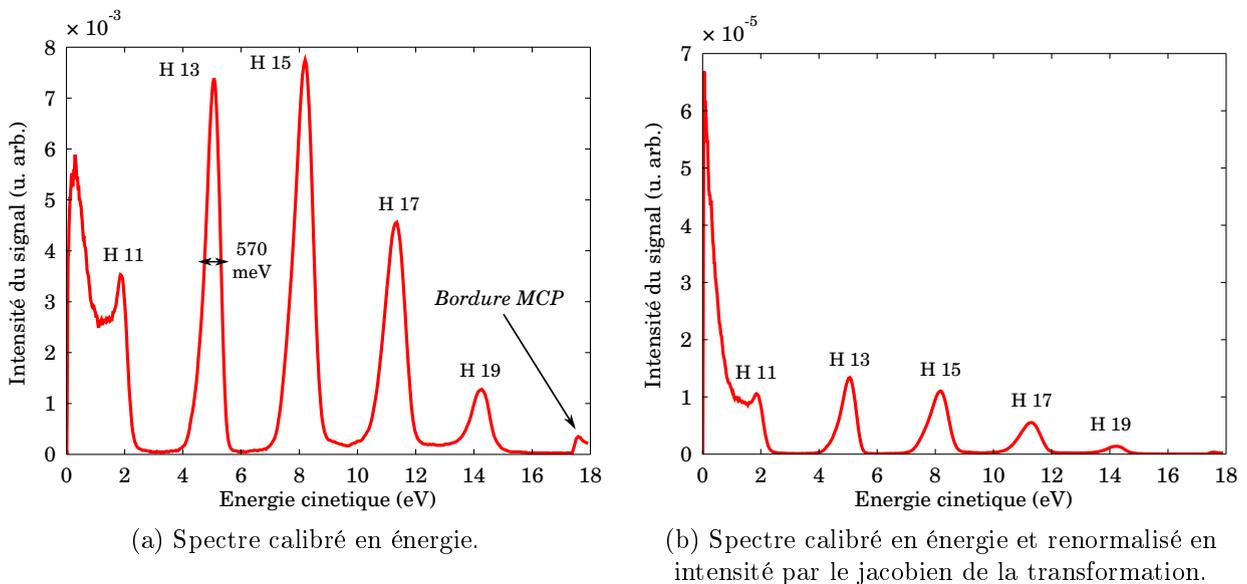


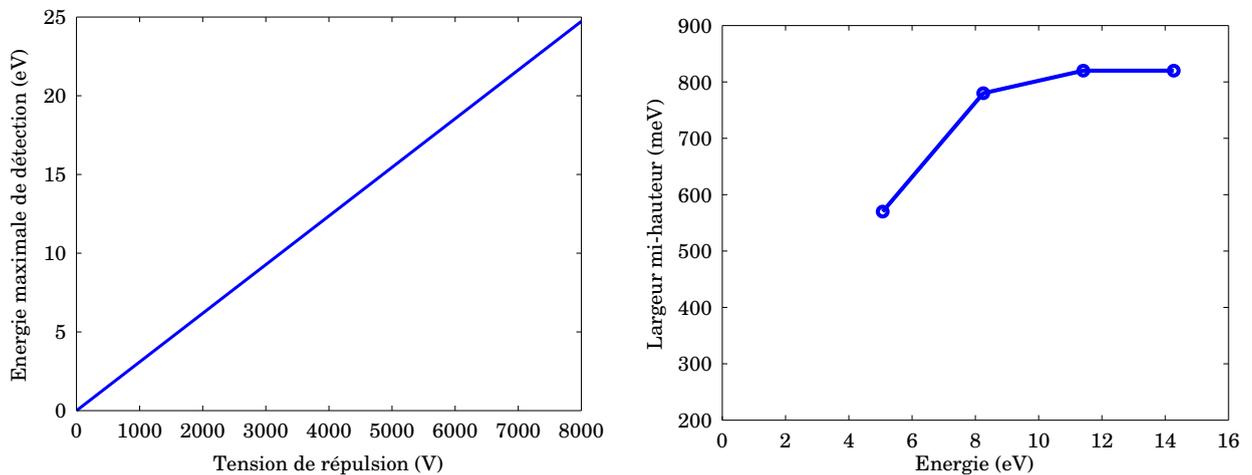
FIGURE 4.13 – Spectre résolu en énergie, après calibration.

l'équation (3.10) ($R = N\sqrt{E_k} = N'\sqrt{E_k/(qV_R)}$), on peut écrire la relation suivante :

$$\frac{E_{k1}}{E_{k2}} = \frac{V_{R1}}{V_{R2}} \quad (4.8)$$

qui permet d'interpoler l'énergie maximale de détection en fonction de la tension de répulsion utilisée. Ainsi, en prenant $V_R = 8$ kV, on obtient en considérant les 17 eV de détection dont on dispose actuellement, une fenêtre de détection montant jusqu'à 25 eV. Ce résultat est inférieur à celui auquel on s'attendait théoriquement (35 eV) dans le chapitre précédent. Cela s'explique par le fait que l'équation théorique donnant l'énergie maximale de détection considère une situation simplifiée où la zone d'accélération est homogène dans l'espace (équipotentiels équidistants). Dans une situation réelle, les lignes de champ fuient à travers les trous des électrodes, ce qui modifie l'accélération des espèces dans cette zone. De plus, cette valeur théorique a été déterminée pour une géométrie standard, alors que la nôtre est plus exotique. Nous avons représenté sur la figure 4.14a la droite d'évolution donnant l'énergie maximale de détection en fonction de la tension de répulsion. Cette courbe peut être utilisée en tant qu'outil pour l'expérience.

Nous venons de voir que la fenêtre de détection du spectromètre était inférieure aux résultats théoriques attendus. Si l'on s'intéresse maintenant à la résolution de l'appareil, on observe sur la figure 4.13a que la largeur à mi-hauteur des pics de photoélectrons est de l'ordre de 600 meV, alors que celle des harmoniques est plutôt proche des 200 meV (cf figure 4.9). On voit donc ici que nous avons une certaine dégradation de la résolution en énergie, qui est au moins deux fois supérieure à celle que nous nous étions fixés durant les simulations (150 meV). Cette dégradation ne peut pas être attribuée à des effets liés au champ fondamental (gradient d'intensité au niveau du foyer) puisque qu'un filtre infrarouge a été utilisé. En revanche, on peut faire différentes hypothèses, comme une zone d'interaction trop étendue ou de la charge d'espace. Par ailleurs, on rappelle que les tensions sur les électrodes ont été réglées pour focaliser des particules d'énergie nulle. Or, on voit clairement



(a) Droite d'évolution de la fenêtre de détection en énergie en fonction de la tension de répulsion utilisée.

(b) Évolution de la largeur à mi-hauteur des pics de photoionisation en fonction de leur énergie.

FIGURE 4.14

sur la figure 4.13a que la largeur des pics de photoionisation augmente avec l'énergie. Cette augmentation est due d'une part aux harmoniques qui deviennent plus larges spectralement avec l'ordre harmonique (cf figure 4.9) mais aussi à l'aberration chromatique de la lentille électrostatique. On s'attend donc à ce que les pics soient plus fins pour les basses énergies. Nous ne pouvons mesurer cette largeur pour le pic lié à l'harmonique 11 en raison du bruit au centre de l'image. En revanche, nous avons mesuré pour les autres pics leur largeur à mi-hauteur et nous avons tracé la courbe d'évolution de cette largeur en fonction de l'énergie du pic (cf figure 4.14b). On remarque que la courbe croît rapidement dans un premier temps puis tend vers une asymptote horizontale pour les hautes énergies. Cette allure de courbe correspond à la convolution de l'élargissement lié à l'aberration chromatique par l'élargissement spectral des harmoniques avec l'ordre. La tendance de la courbe vers les basses énergies laisse penser que l'élargissement spectral des pics de photoionisation se situe entre 200 et 400 meV pour des énergies de 0 à 2 eV, ce qui correspondrait à une perte de résolution de l'appareil d'environ 200 meV. Bien évidemment, des expériences plus précises doivent être effectuées afin de donner une meilleure réponse au problème. De telles expériences sont présentées dans la suite au sein de la section 4.3.

On peut également s'intéresser aux spectres de photoélectrons résolus en angle. De manière générale, le signal angulaire de photoélectrons mettant en jeu une transition à n photons peut être exprimé de la manière suivante :

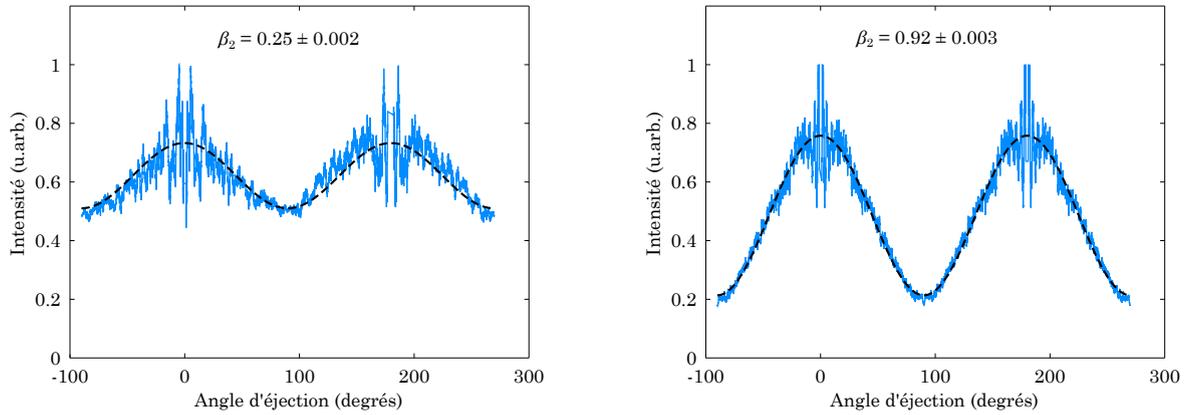
$$I(\theta) \propto 1 + \sum_n \beta_{2n} P_{2n}(\cos\theta) \quad (4.9)$$

où n correspond au nombre de photons impliqués dans la transition, θ à l'angle d'éjection des électrons par rapport à la polarisation laser, P_{2n} aux polynômes de Legendre d'ordre $2n$, et β_{2n} les paramètres d'anisotropie associés à la transition. La valeur de ces paramètres dépend de la symétrie des états peuplés lors de la transition, mais aussi des interférences entre les ondes partielles de photoélectrons. Lorsque la transition ne fait intervenir qu'un seul photon, des valeurs de β_2 proches de 2 signifient que l'éjection des photoélectrons se fait essentiellement selon l'axe de polarisation laser. Des valeurs autour de 0 correspondent à une distribution isotrope et des valeurs proches de -1 à une distribution centrée selon l'axe perpendiculaire à la polarisation laser. Pour des situations faisant intervenir des transitions multiphotoniques, les ordres supérieurs sont à prendre en compte et l'interprétation devient plus complexe et nécessite souvent le recours à des simulations.

Dans la situation rencontrée ici, la photoionisation de l'argon se fait par l'intermédiaire de transitions à un photon et seul le premier ordre $n = 1$ peut être considéré. Nous avons représenté sur les figures 4.15a et 4.15b les signaux de photoélectrons des harmoniques 11 et 13 en fonction de l'angle d'éjection des électrons par rapport à la polarisation laser (référentiel du laboratoire). Afin d'extraire les paramètres d'anisotropie β_2 des deux distributions angulaires, ces dernières ont été ajustées selon la fonction :

$$S_1(\theta) = A_1 (1 + \beta_2 P_2(\cos\theta)) \quad (4.10)$$

avec P_2 le polynôme de Legendre d'ordre 2, β_2 le paramètre d'anisotropie associé, A_1 une constante relative à l'amplitude des signaux et θ l'angle d'éjection des électrons par rapport



(a) Signal angulaire de photoélectrons pour l'harmonique 11.

(b) Signal angulaire de photoélectrons pour l'harmonique 13.

FIGURE 4.15 – Signaux angulaires de photoélectrons pour les harmoniques 11 et 13. Les courbes d'ajustement sont représentées en pointillés noirs. L'origine des angles a été prise pour une émission parallèle à la direction de polarisation.

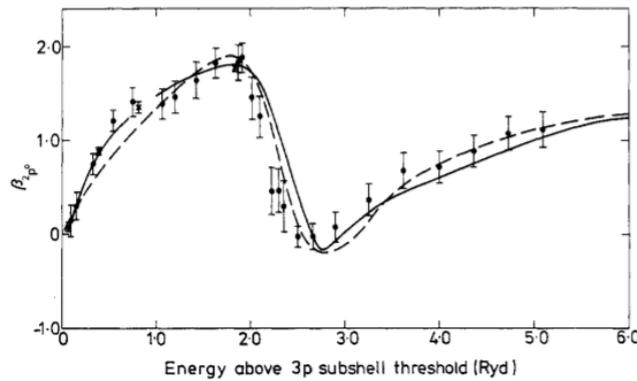


FIGURE 4.16 – Évolution du paramètre d'anisotropie β_2 en fonction de l'énergie d'excitation au-dessus du seuil d'ionisation. Figure extraite de [Taylor 77]. La courbe pleine correspond aux résultats de calculs et les points aux résultats expérimentaux de Houlgate *et. al.* (Abscisses graduées en Rydberg.)

à la polarisation du champ laser. Les résultats d'ajustement donnent des valeurs respectives de β_2 de $0,25 \pm 2 \cdot 10^{-3}$ et $0,92 \pm 3 \cdot 10^{-3}$ pour les signaux angulaires de photoélectrons relatifs aux harmoniques 11 et 13. Ces valeurs semblent en bon accord avec des résultats antérieurs obtenus par Houlgate *et. al* sur synchrotron et confirmé en calcul par Taylor [Taylor 77]. Leurs résultats mentionnent des valeurs de paramètre β_2 évoluant entre 0 et $\lesssim 2$ pour des énergies de photoélectrons comprises entre 0 et 25 eV (cf figure 4.16). Nous avons effectué la même opération pour les signaux de photoélectrons reliés aux harmoniques 15 et 17 et obtenu des valeurs de β_2 de 1,75 et 2 et qui sont supérieures à celles attendues (plutôt proches de $1,2 \sim 1,3$). Nous expliquons cela par le manque de statistique concernant le nombre d'électrons détectés. Cette statistique trop faible entraîne une perte d'information lors de l'opération d'inversion d'Abel et le signal angulaire de photoélectrons se retrouve nul dans la direction perpendiculaire à l'axe de polarisation. Au final, cette région plate dans le signal résolu en angle implique une surestimation du paramètre d'anisotropie.

Photoionisation harmonique en présence d'un champ infrarouge d'habillage

Nous réalisons ici la même expérience que précédemment, mais en laissant passer une partie du faisceau infrarouge, en retirant le filtre infrarouge. Dans une telle situation, on se retrouve avec un peu moins de 100 microjoules focalisés, et la photoionisation harmonique se fait en présence d'un champ infrarouge d'habillage. Une image de détection des photoélectrons issus de l'interaction est représentée figure 4.18 ainsi que son image après inversion d'Abel. On observe sur cette image, en plus des pics de photoionisation harmonique, la présence de pics latéraux (ou pics satellites), plus connus sous le non anglais de *side-bands*. Ces pics latéraux se situent exactement entre deux pics harmoniques et proviennent de transitions à deux photons de couleur différente (EUV et IR). Deux types de transitions peuvent être à l'origine d'un pic latéral d'ordre $2q$:

- absorption d'un photon harmonique d'ordre $2q - 1$ ainsi que d'un photon infrarouge,
- absorption d'un photon harmonique d'ordre $2q+1$ et émission d'un photon infrarouge.

La figure 4.17 illustre ce type de transitions. Si le retard entre les deux champs est contrôlé, il y a alors possibilité d'observer l'interférence entre les deux chemins, en étudiant les modulations d'intensité du signal en fonction du retard. Ces modulations permettent alors de remonter à diverses informations, dont la durée des impulsions harmoniques (technique RABBITT) [Muller 02]. Dans notre situation, les deux impulsions sont synchronisées naturellement, ce qui explique la présence des pics latéraux.

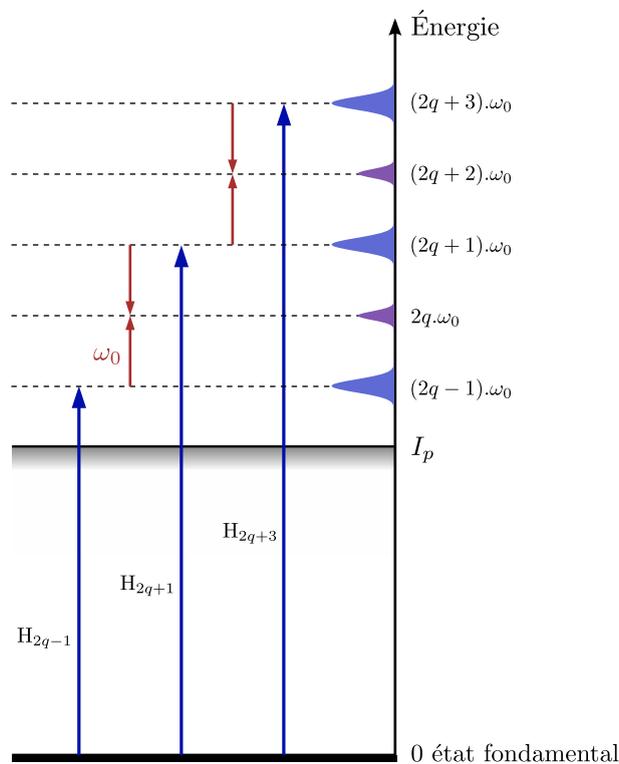


FIGURE 4.17 – Schéma illustrant le processus de transitions à deux couleurs, menant à la formation de pics latéraux aux énergies d'harmoniques paires. (Figure extraite de la thèse de J. Higuët).

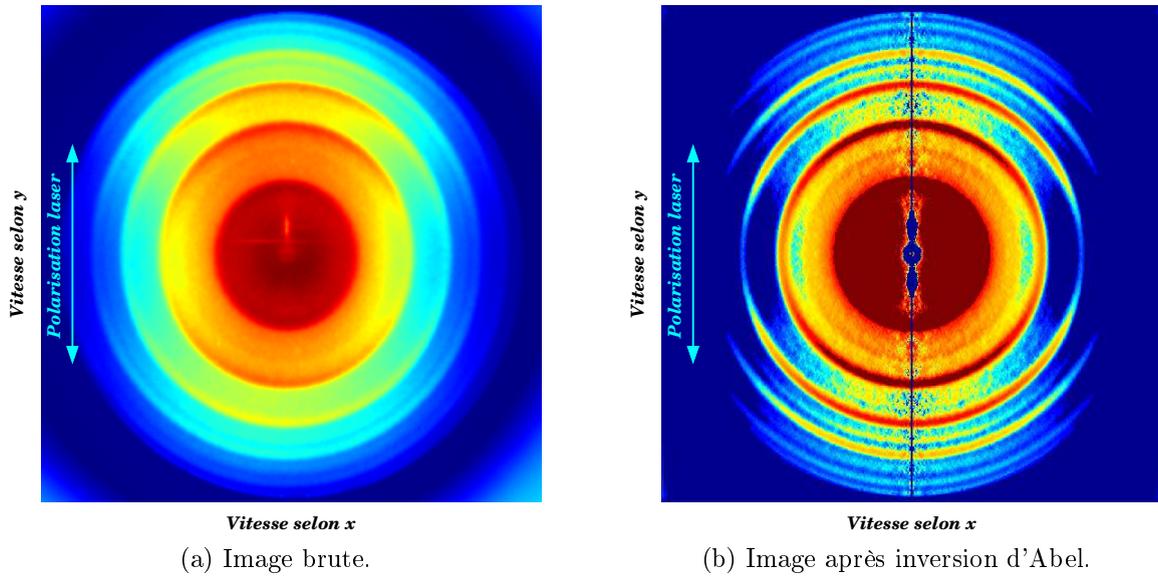


FIGURE 4.18 – Image de détection des électrons issus de la photoionisation harmonique de l'argon, en présence d'un champ infrarouge d'habillage. Image enregistrée durant 10 minutes avec 2 kV appliqués en sortie de galettes et 4 kV sur l'écran de phosphore.

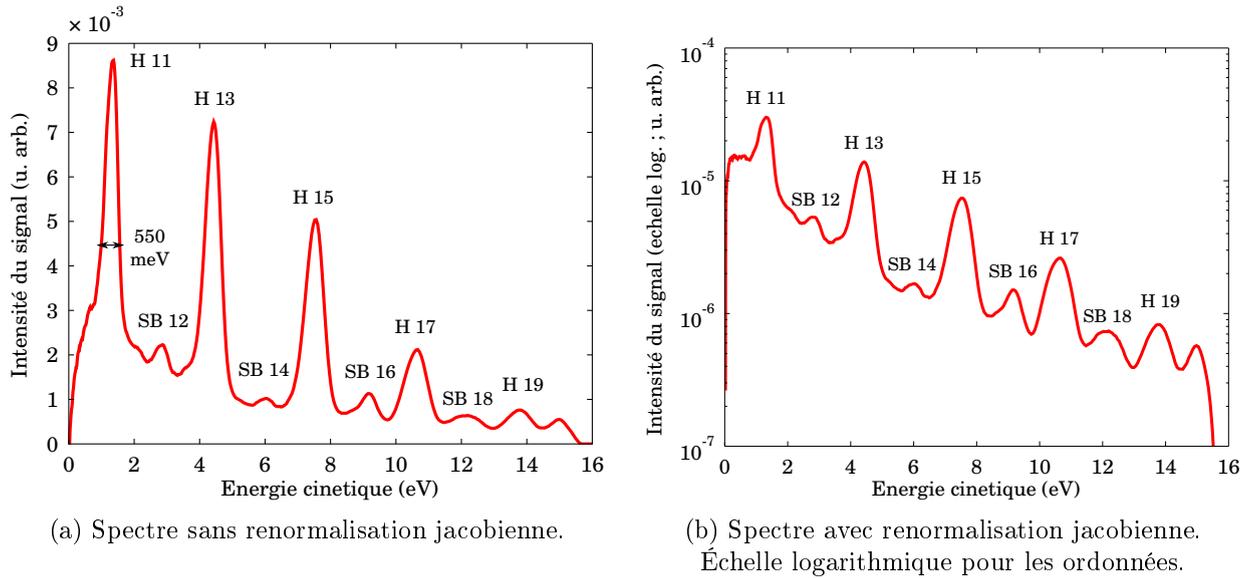


FIGURE 4.19 – Spectre de photoélectrons résolu en énergie et intégré angulairement sur 360° .

A partir de l'image inversée, nous utilisons la même procédure que précédemment, en intégrant le signal le long des anneaux sur 360° , puis en effectuant l'opération de conversion des abscisses en énergie. La figure 4.19 montre le spectre obtenu, avec et sans renormalisation par le jacobien de la transformation. L'acquisition n'ayant pas été réalisée le même jour que la précédente, les conditions expérimentales sont légèrement différentes. Ainsi, le spectre harmonique à l'origine de la photoionisation ne présentait pas ce coup-ci de décalage vers le bleu et les pics de photoionisation se situent alors pour des énergies moindres. Nous avons vérifié auparavant qu'aucun effet lié au champ électrique infrarouge n'était présent

(déplacement de I_p par exemple). Bien que le délai entre l'infrarouge et les harmoniques ne soit pas contrôlé ici, ce type de photoionisation montre la possibilité de réaliser par la suite des expériences de type RABBITT, avec une résolution à la fois énergétique et angulaire.

Nous avons également représenté sur les figures 4.20 et 4.21 les distributions angulaires des photoélectrons relatives à l'harmonique 13 ainsi qu'au *side-band* 12. Afin de mettre en évidence les caractères à un photon et deux photons respectivement des transitions menant aux deux distributions, nous avons réalisé un ajustement numérique de ces dernières selon la fonction $S_1(\theta)$ précédente (équation (4.10)) ainsi que la fonction S_2 suivante :

$$S_2(\theta) = A_2 (1 + \beta_2 P_2(\cos\theta) + \beta_4 P_4(\cos\theta)) \quad (4.11)$$

faisant intervenir les polynômes de Legendre P_2 et P_4 d'ordre 2 et 4 ainsi que les paramètres d'anisotropie associés (β_2, β_4). Les résultats d'ajustement selon ces deux fonctions montrent bien le caractère essentiel à un photon du pic de photoélectrons lié à l'harmonique 13, puisque dans les deux situations, on retrouve des valeurs identiques pour le paramètre β_2 ($0,86 \pm 2.10^{-3}$) et une valeur pratiquement nulle du paramètre β_4 ($-0,05 \pm 1.10^{-3}$). En revanche, l'ajustement du signal angulaire de *side-band* 12 selon la fonction S_1 ne suit pas exactement la courbe alors qu'un ajustement selon la fonction S_2 semble mieux satisfaire aux conditions, avec notamment un paramètre d'anisotropie β_4 de $-0,14 \pm 3.10^{-3}$, ce qui est légèrement supérieur en valeur absolue à celui obtenu sur la distribution relative à l'harmonique 13. Cette valeur non nulle pour β_4 signifie bien que la transition depuis l'état fondamental fait intervenir plus qu'un seul photon. Des ajustements du même type selon cette fonction $S_2(\theta)$ ont aussi été menés sur les distributions angulaires relatives aux *side-bands* d'ordres supérieurs. Cependant, pour la même raison que dans le paragraphe précédent (signal angulaire de photoélectrons trop faible), les valeurs obtenues ne sont pas cohérentes, avec entres autres des paramètres β_2 surestimés. Il en est de même pour les distributions relatives aux harmoniques d'ordres supérieurs à 15.

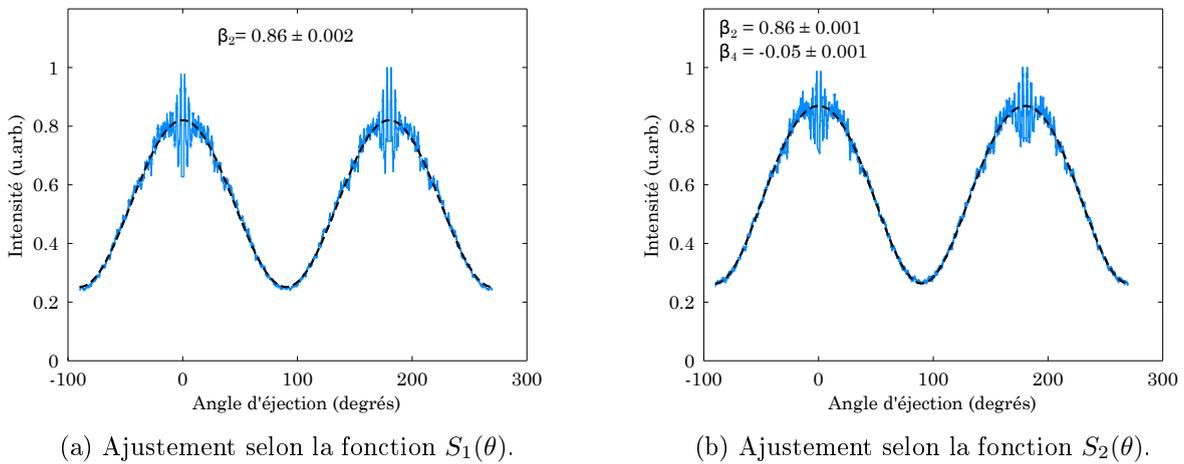


FIGURE 4.20 – Signal angulaire de photoélectrons pour l'harmonique 13. Les courbes d'ajustement sont représentées en pointillés noirs. L'origine des angles a été prise pour une émission parallèle à la direction de polarisation.

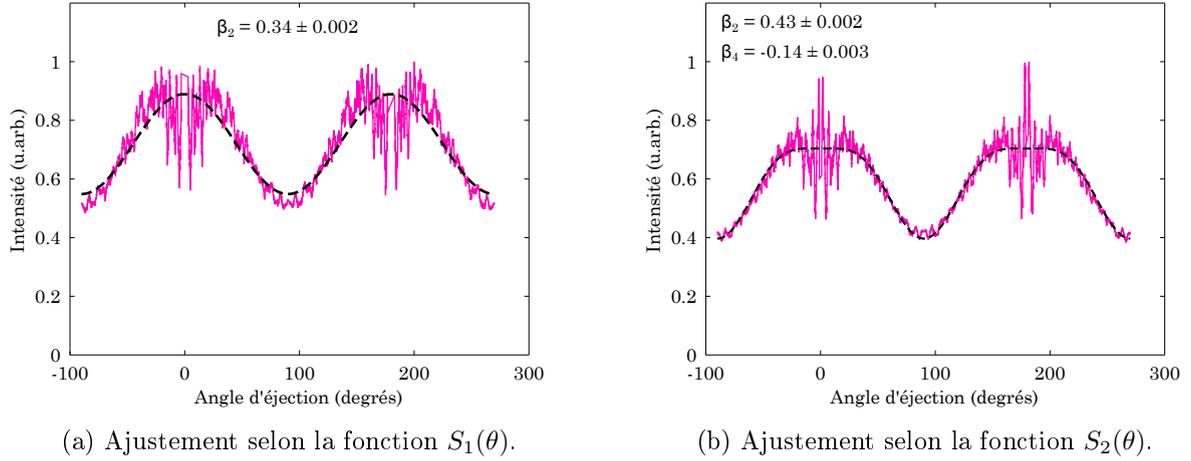


FIGURE 4.21 – Signal angulaire de photoélectrons pour le *side-band* 12. Les courbes d’ajustement sont représentées en pointillés noirs. L’origine des angles a été prise pour une émission parallèle à la direction de polarisation.

4.2.4 Utilisation du monochromateur

Nous faisons ici un test expérimental du monochromateur EUV en réalisant la photoionisation de l’argon par une harmonique sélectionnée du spectre. On vient alors détecter les photoélectrons à l’aide du spectromètre *VMI*. On réalise le test avec la onzième harmonique, puis la treizième. Une image de photoélectrons obtenue sur la caméra avec l’harmonique 11 est représentée figure 4.22, ainsi qu’une coupe à travers l’image reconstruite par transformation d’Abel. On observe bien un disque d’impacts correspondant aux électrons issus de l’ionisation de l’harmonique 11 seule. Le même type d’image a été obtenu en venant ioniser seulement avec l’harmonique 13. Ces deux tests expérimentaux montrent un fonctionnement correct du monochromateur, en ce qui concerne son utilisation au sein du spectromètre *VMI* pour des expériences ne faisant pas intervenir de dynamiques. Pour une caractérisation plus complète du rayonnement en sortie de monochromateur, notamment au niveau de la durée des impulsions transmises, il serait nécessaire d’élaborer un montage expérimental permettant de réaliser une intercorrélation entre l’harmonique sélectionnée et une impulsion de courte durée (impulsion infrarouge limitée par transformée de Fourier). Une telle expérience pourrait être envisageable par exemple en observant le signal d’ionisation d’argon par une transition mettant en jeu l’harmonique 9 et deux photons infrarouges. Il est aussi possible d’observer l’évolution temporelle d’un signal de photoélectrons correspondant à l’absorption d’un photon harmonique plus d’un photon infrarouge (dans une situation où les harmoniques sont générées à 800 nm). A défaut d’avoir pu caractériser cette durée d’impulsion, nous voyons par ces expériences simples que le nombre de photons transmis par le monochromateur EUV est suffisant pour venir ioniser un gaz tel l’argon. La distribution angulaire du signal de photoélectrons est représentée figure 4.23. Un ajustement numérique selon la fonction $S_1(\theta)$ (4.10) donne un paramètre d’anisotropie β_2 de $0,33 \pm 4.10^{-3}$, ce qui reste en accord avec les résultats précédents ainsi qu’avec ceux de Houlgate *et. al* et de Taylor.

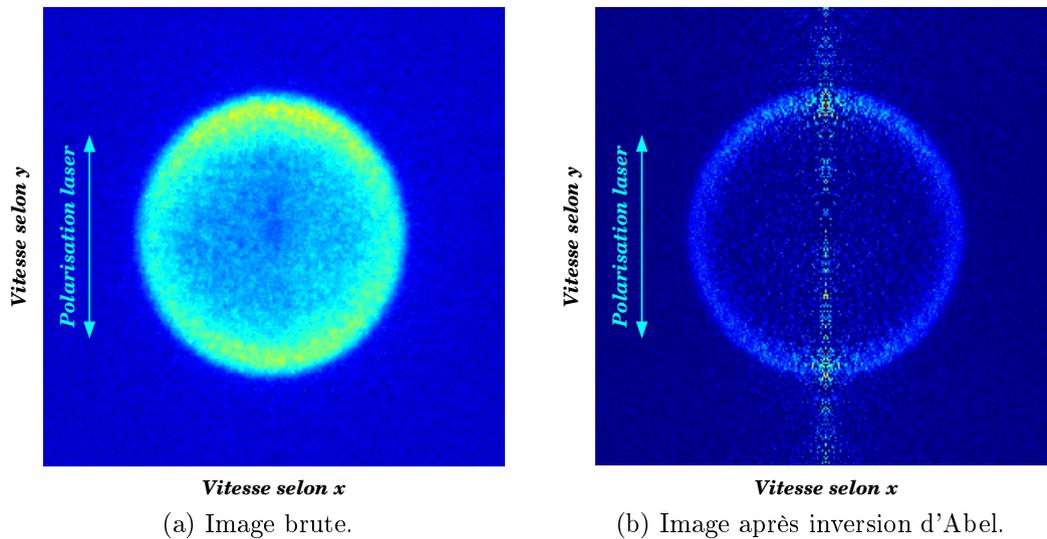


FIGURE 4.22 – Image de détection des électrons issus de la photoionisation de l'argon par l'harmonique 11 à 800 nm. Acquisition durant 8 minutes avec 2,2 kV appliqués aux galettes et 4 kV sur l'écran de phosphore.

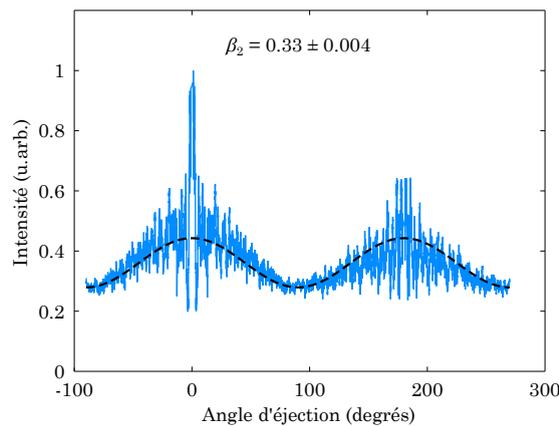


FIGURE 4.23 – Distribution angulaire du signal de photoélectrons produit par la photoionisation de l'argon par l'harmonique 11 issue du monochromateur. L'ajustement numérique selon la fonction 4.10 est représenté en pointillés noirs.

4.3 Expériences ATI à 400 nm dans l'argon

Les expériences de photoionisation harmonique nous ont permis de tester le spectromètre en ce qui concerne sa fonctionnalité d'imagerie de vecteur vitesse. Nous avons ainsi pu déterminer l'étendue de la fenêtre de détection en énergie en fonction des tensions de répulsion utilisées. Nous nous sommes également aperçu d'une certaine perte de résolution en énergie, que nous avons attribuée à l'aberration chromatique de la lentille électrostatique. Cependant, il est difficile d'en tirer une conclusion satisfaisante vu la largeur spectrale relativement importante des harmoniques, qui de plus varie avec l'ordre. Pour ces raisons, nous avons décidé de compléter ces tests de photoionisation par des expériences de type ATI. Dans un tel cas, le spectre de photoélectrons est composé de plusieurs pics espacés chacun de l'énergie d'un photon. La figure 4.24 illustre ce type de processus. L'avanc-

tage de l'ionisation multiphotonique par rapport à l'ionisation harmonique se situe dans le fait que les impulsions excitatrices sont nettement plus fines spectralement (90 meV pour l'infrarouge contre 200 à 300 meV pour les harmoniques). Dans le but de réduire davantage la largeur spectrale des impulsions d'excitation, nous réalisons un doublage de fréquence de l'infrarouge et les expériences de photoionisation sont alors réalisées à 400 nm.

Un autre point intéressant en ce qui concerne les expériences ATI se situe au niveau des spectres de photoélectrons, qui présentent souvent des structures angulaires plus ou moins complexes, en fonction des couches électroniques dont sont issus les électrons. Cela constitue donc un test supplémentaire pour le spectromètre, au niveau de sa résolution angulaire. Comme pour les tests précédents, nous conservons l'argon comme système cible. Dans un premier temps, nous nous intéressons aux spectres de photoélectrons produits avec une seule impulsion à 400 nm, pour différentes énergies et largeurs spectrales d'excitation. Nous approfondissons alors ces expériences en ajoutant une deuxième impulsion excitatrice, centrée sur la même longueur d'onde et dont le retard d'arrivée par rapport à la première est contrôlé. Ces deux types d'études sont décrits dans les sections qui suivent.

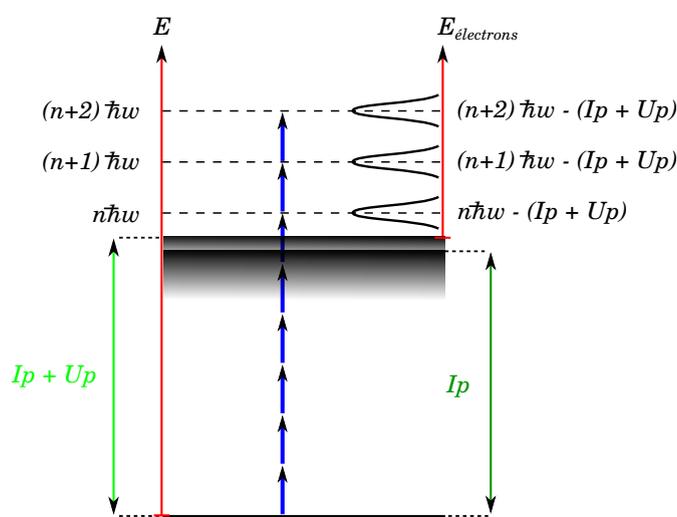


FIGURE 4.24 – Schéma illustratif du processus d'ionisation de type ATI. L'ordre ATI est défini comme le nombre de photons en excès par rapport au nombre minimal de photons nécessaires à l'ionisation. On utilise généralement la lettre s pour indexer l'ordre. Le premier pic observé correspond donc à l'ordre $s = 0$.

4.3.1 Expériences à une impulsion

Description du montage expérimental

Le montage expérimental est construit de façon à ce que des expériences pompe-sonde 400 nm/EUV puissent être réalisées par la suite. Pour ces études ATI, nous utilisons donc la ligne pompe qui servira aux expériences envisagées par la suite, visant à étudier des dynamiques au sein de la molécule d'acétylène. Cette ligne utilise 1 mJ (28 fs) du faisceau infrarouge disponible. Une lame demi-onde ainsi qu'un polariseur nous permettent d'ajuster l'énergie d'infrarouge. Le doublage de fréquence est alors réalisé à l'aide d'un cristal de BBO de 1 mm d'épaisseur. Le cristal est volontairement choisi épais, de façon à réduire de

manière considérable la bande spectrale de l'impulsion. Aussi, la largeur spectrale en sortie de cristal mesure 7 nm (soit 55 meV), pour une longueur d'onde centrée à 401 nm. Avant d'être focalisé dans le spectromètre par une lentille traitée à 400 nm de focale 50 cm, le faisceau est réfléchi par un miroir troué à 45°, permettant par la suite de se retrouver dans une configuration colinéaire avec le faisceau harmonique passant au centre du miroir. Cette configuration a été utilisée bien qu'inutile pour cette première série d'expériences, de façon à tester le dispositif pour la suite. Ainsi, après réflexion sur le miroir troué, nous disposons d'un faisceau annulaire dont l'énergie maximale est de 45 μJ par impulsion.

Étude en fonction de l'énergie

Nous réalisons une première étude de photoionisation ATI à 400 nm dans l'argon pour différentes énergies d'excitation laser (45 μJ , 30 μJ , 16 μJ). Les images et spectres de photoélectrons obtenus sont présentés figure 4.25. On observe sur les spectres de photoélectrons plusieurs pics (jusqu'à 4) correspondant aux différents ordres ATI. En traçant la droite de calibration $E_k = f(R^2)$, on obtient le coefficient de calibration (identique pour les trois spectres), ainsi que l'ordonnée à l'origine, qui traduit un déplacement positif du potentiel d'ionisation avec l'intensité laser, qui peut être assimilé à l'énergie pondéromotrice. Ainsi, à 42 μJ le déplacement est de l'ordre de 450 meV (470 meV \pm 7 meV), alors qu'à 30 μJ , il est inférieur à 400 meV (380 meV \pm 30 meV) et à 16 μJ , il n'est plus que de 130 meV. Ces valeurs nous permettent alors de remonter aux intensités d'éclairement ayant permis l'excitation. Le calcul à 401 nm donne des éclairements respectifs de 3, 1.10¹³ W/cm², 2, 5.10¹³ W/cm² et 8, 7.10¹² W/cm². A noter qu'un cristal doubleur différent (BBO d'épaisseur de 200 μm) a été utilisé pour le spectre obtenu à 16 μJ . D'autre part, les pics aux énergies inférieures à 2 eV sur ce spectre ne donnent pas des points situés sur la droite $E_k = f(R^2)$ et ne proviennent donc pas de la photoionisation de l'argon.

En ce qui concerne la largeur spectrale des pics ATI, celle-ci mesure 430 à 460 meV à mi-hauteur pour le spectre obtenu à 42 μJ , ce qui reste nettement supérieur à la bande spectrale d'excitation de 55 meV, qui doit cependant être multipliée par la racine carrée du nombre de photons impliqués. Pour une transition multiphotonique correspondant au pic d'ordre $s = 0$, 6 photons sont impliqués dans l'ionisation et la largeur spectrale de l'impulsion d'excitation doit donc être multipliée par $\sqrt{6}$, ce qui fait 135 meV et qui reste bien inférieur aux 430 meV mesurés. On pourrait penser que cet élargissement résulte de la charge d'espace, vu la large quantité de signal observée sur cette image. Aussi, nous avons mesuré cette largeur pour le pic ATI d'ordre $s = 0$ du spectre obtenu à 16 μJ et nous avons constaté que celle-ci n'était plus que de 300 meV, ce qui confirme bien la présence de charge d'espace pour les spectres obtenus à plus haute intensité laser, d'autant plus que la largeur spectrale de l'impulsion excitatrice était de 90 meV (cristal de 200 μm d'épaisseur) et non de 55 meV, ce qui fait 220 meV lorsque l'on considère un processus d'excitation à 6 photons. La comparaison entre ces 220 meV et les 300 meV mesurés montre que l'élargissement spectral lié au spectromètre reste dans les limites de la résolution imposée (une centaine de millielectronvolts). Si l'on s'intéresse aux pics d'énergies inférieures, on remarque que ces derniers présentent une largeur à mi-hauteur de 160 meV pour le pic d'énergie proche de 1 eV et 85 meV pour celui situé juste avant. Nous ne connaissons pas le processus d'excitation menant à l'apparition de ces pics mais la largeur mesurée montre un élargissement spectral

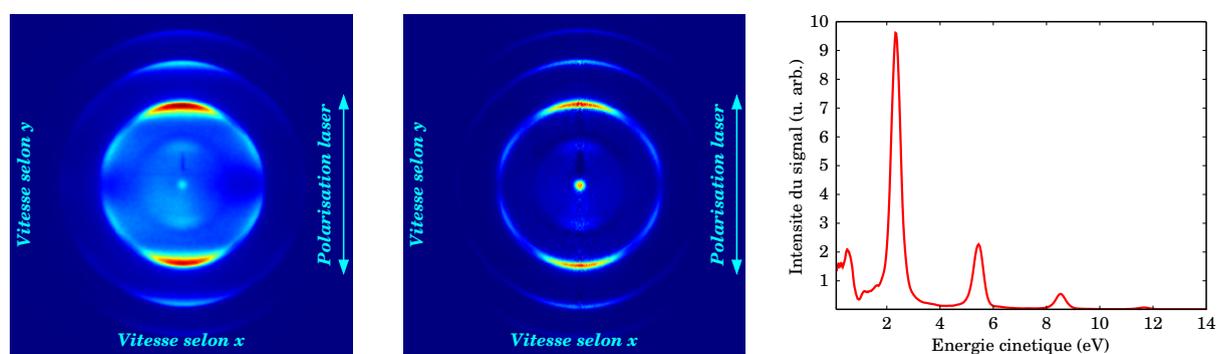
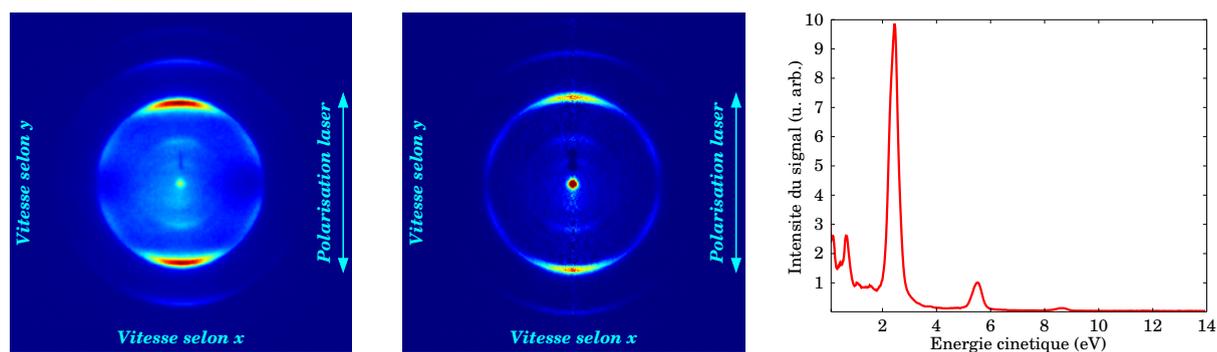
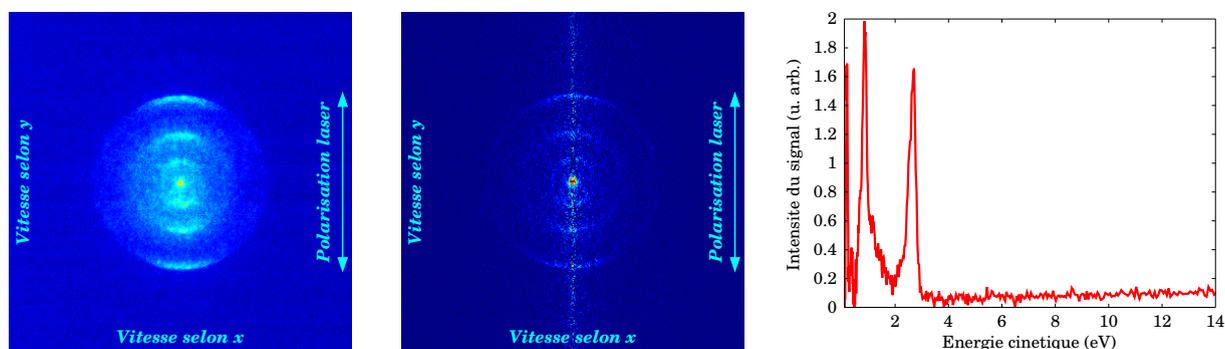
(a) 45 μJ par impulsion.(b) 30 μJ par impulsion.(c) 16 μJ par impulsion.

FIGURE 4.25 – Spectres de photoélectrons issus de la photoionisation ATI de l'argon à 400 nm pour différentes énergies d'excitation. A droite est représentée l'image brute de détection obtenue sur la caméra après 15 secondes d'acquisition. Au centre est représentée une coupe à travers la sphère de Newton reconstruite par inversion d'Abel et à droite, le spectre de photoélectrons résolu en énergie, après intégration angulaire sur 360° et renormalisation jacobienne.

négligeable comparé à la bande spectrale d'excitation. Les tensions de focalisation ayant été optimisées pour les énergies nulles, l'élargissement spectral observé pour les énergies de photoélectrons plus élevées résulte donc probablement de l'aberration chromatique. D'autre part, il n'est pas exclu que certaines résonances non résolues viennent augmenter cette largeur mesurée.

Distribution angulaire des spectres de photoélectrons

Par ailleurs, on remarque que ces images de photoélectrons présentent des distributions angulaires particulières. Ce type de structures angulaires a déjà été observé à 800 nm, dans l'argon comme dans d'autres gaz rares (krypton et xénon) [Yang 93, Schyja 98, Wiehle 03] et a été attribué à l'éjection d'électrons depuis des sous-couches électroniques de moment angulaire supérieur à $l = 1$. Afin d'étudier plus en détails ces répartitions angulaires, nous avons représenté sur la figure 4.26 l'amplitude du signal pour chaque pic de photoionisation en fonction de l'angle d'émission. On observe que les quatre pics présentent leur maximum autour de la direction de polarisation, qui constitue l'axe de symétrie principal du problème. En revanche, pour l'émission ayant lieu en dehors de l'axe de polarisation, la position angulaire des différentes contributions dépend de l'ordre ATI. Ainsi, le premier pic ATI (ordre 0) possède en plus des deux maxima principaux deux autres maxima secondaires, distribués de manière équidistante sur une période de 0 à π . Ces distributions angulaires s'expliquent par l'excitation d'états intermédiaires lors de l'ionisation. Or, les premiers niveaux énergétiques de l'argon ne tombent pas en résonance avec un multiple d'énergie de photons à 400 nm. En revanche, plusieurs niveaux d'énergie plus élevée sont susceptibles d'entrer en résonance avec une transition à 5 photons. Les règles de transitions stipulent que la variation du moment angulaire depuis l'état fondamental vers l'état excité est telle que $\Delta l = \pm 1$. De plus, en raison de la dégénérescence, les états mettant en jeu $\Delta l = +1$ sont favorisés (règle de propension). Enfin, à chaque absorption d'un photon supplémentaire, Δl augmente de 1 pour les mêmes raisons. Aussi, les trois lobes présents sur le pic d'ordre 0 (transition à 6 photons) et caractéristiques d'un moment angulaire $l = 3$ impliquent

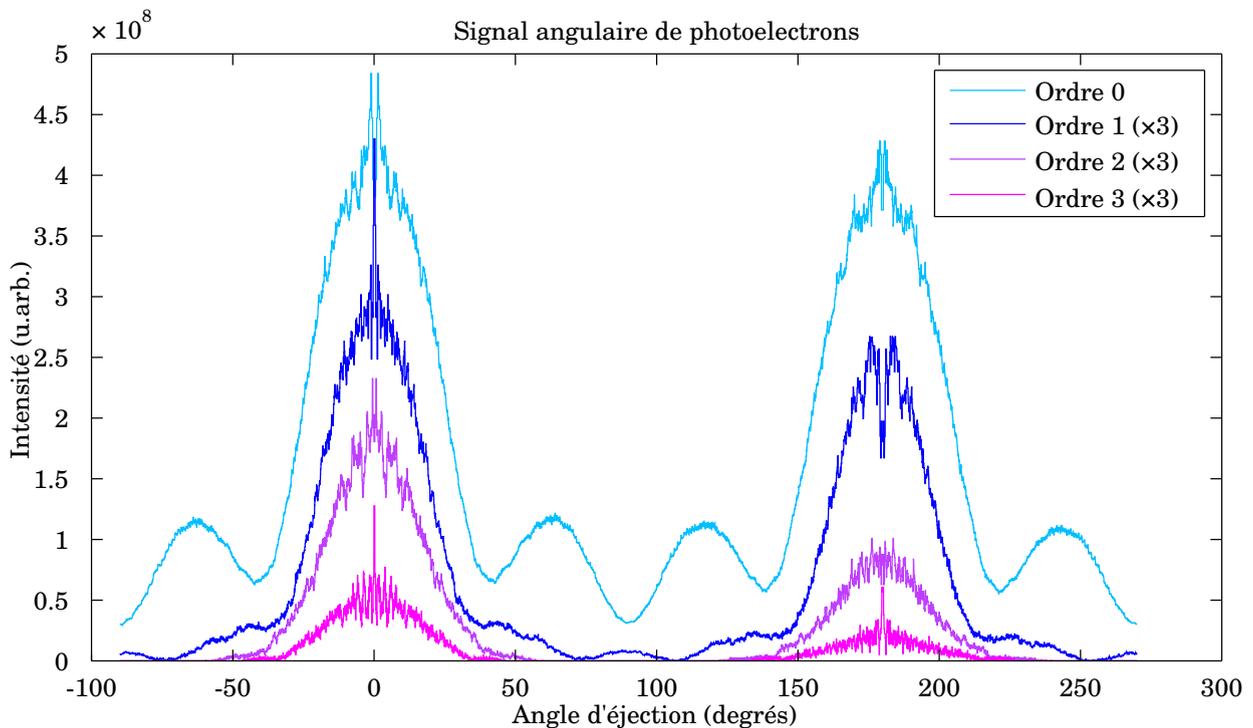


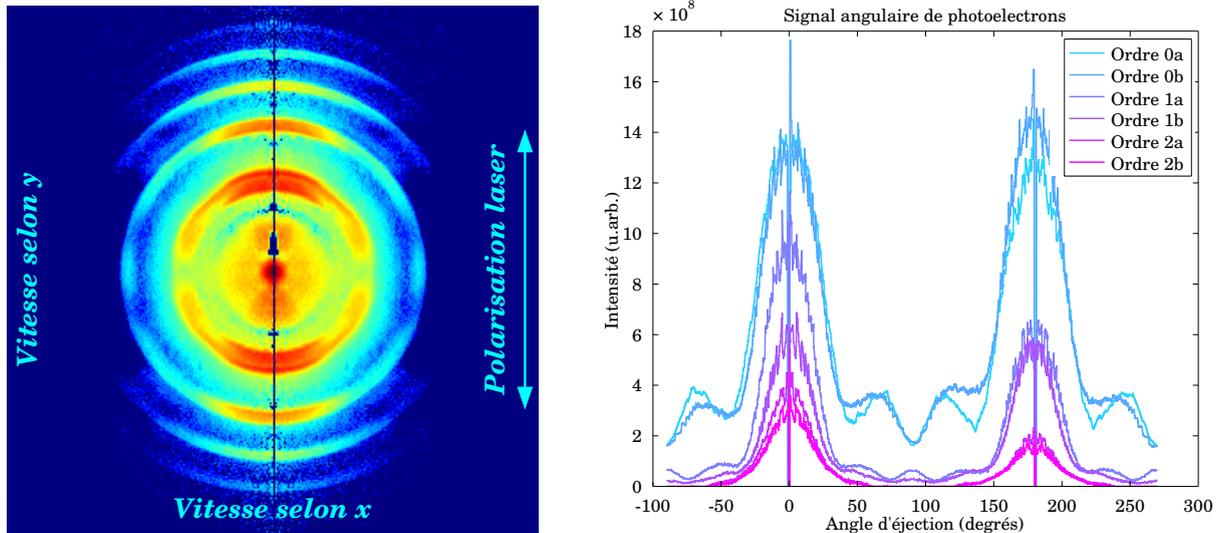
FIGURE 4.26 – Signal de photoélectrons en fonction de l'angle d'émission pour le spectre obtenu à $42 \mu\text{J}$. L'origine des angles a été fixée par rapport à la direction de polarisation ($\theta = 0$ pour le maxima vertical en haut de l'image).

forcément un état résonant (atteint par transition à 5 photons) de symétrie $l = 2$, et qui correspond à l'éjection d'électrons depuis une sous-couche de série d . Il s'agit bien d'un état de parité opposée à celle de l'état fondamental de l'argon (série p avec $l = 1$), comme il se doit dans une résonance impliquant un nombre impair de photons (ici, 5 photons). Pour le second pic ATI (ordre $s = 1$), $\Delta l = +2$ est favorisé depuis la résonance car deux photons supplémentaires sont mis en jeu dans la transition. La symétrie g ($l = 4$) observée est en bon accord avec le caractère d de l'état résonant. En ce qui concerne la dépendance angulaire des pics d'ordres $s = 2$ et $s = 3$, la quantité de signal est trop faible pour pouvoir observer des structures en dehors de l'axe de polarisation.

Réduction de la bande spectrale de l'impulsion excitatrice

Nous avons également effectué le même type d'expériences mais en réduisant davantage la bande spectrale de l'impulsion excitatrice à 400 nm, afin de tenter de résoudre la structure fine de l'argon (dégénérescence de 180 meV des états quantiques), qui devrait être observable au moins sur le premier pic ATI. Nous utilisons pour cela un cristal de BBO (type 1) de 2 mm d'épaisseur. En conservant le même dispositif expérimental que pour le cristal de 1 mm d'épaisseur, nous obtenons ainsi des impulsions de 3 nm de bande à mi-hauteur (25 meV), avec une énergie maximale après miroir troué de 65 μ J. Le spectre a volontairement été centré sur la même longueur d'onde que précédemment : 401 nm.

La figure 4.27b montre une image de détection des électrons après inversion d'Abel, obtenue avec les 65 μ J d'énergie. Les spectres correspondants résolus radialement comme en énergie après intégration angulaire sur $\pm 15^\circ$ sont représentés figure 4.28. L'intégration



(a) Image de photoélectrons après inversion d'Abel, en échelle logarithmique.

(b) Spectre de photoélectrons résolu angulairement. Les sous-structures internes ont été indexées par la lettre a et les sous-structures externes par la lettre b .

FIGURE 4.27 – Image et spectre de photoélectrons résolu angulairement pour une excitation avec 65 μ J d'énergie de 400 nm en sortie du cristal de 2 mm d'épaisseur. Image enregistrée durant 50 secondes avec 1,9 kV appliqués aux galettes et 3,8 kV sur l'écran de phosphore. Intensité d'éclairement : $I = 5.10^{13}$ W/cm². $V_R = 5,5$ kV, $V_E = 4,17$ kV.

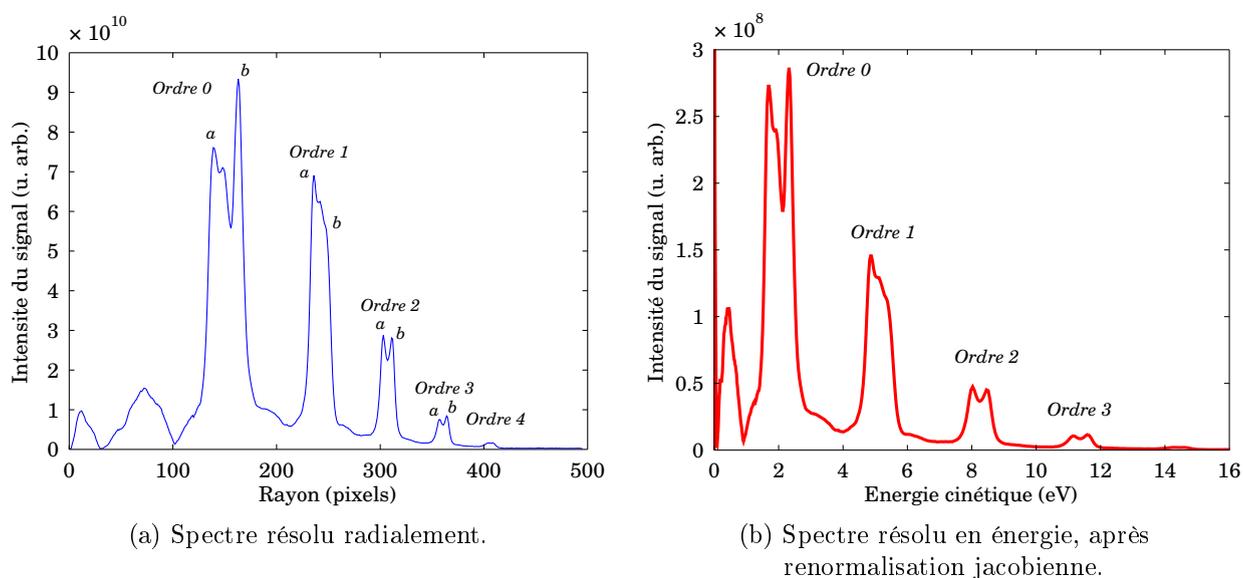


FIGURE 4.28 – Spectre de photoélectrons, après intégration angulaire sur $\pm 15^\circ$ par rapport à l’axe de polarisation. Le spectre résolu radialement a également été donné en raison des structures radiales plus facilement discernables.

angulaire a été réalisée uniquement sur $\pm 15^\circ$ afin d’être sûr que d’autres sous-structures à des angles plus importants ne viennent pas se superposer aux structures observées. On remarque la présence d’un dédoublement des pics ATI, et même certaines sous-structures au sein d’un pic dédoublé (cf figure 4.28a, ordre 0). Le dédoublement observé ne peut être dû à la structure fine de l’argon étant donné que son espacement énergétique mesure environ 500 meV. En revanche, la sous-structure présente au niveau des pics d’ordre 0 et d’ordre 1 est espacée d’environ 200 meV du pic interne, et pourrait être due à la structure fine de l’argon. Le fait que l’on ne l’observe que sur les deux premiers pics s’explique par la dégradation de la résolution en énergie, en raison des aberrations de la lentille électrostatique. Notons que la résolution est également dégradée par de la charge d’espace, vu les intensités utilisées. Cependant, cet effet ayant été analysé seulement dans la suite, aucun autre spectre à énergies plus basses n’a été enregistré avec l’utilisation de ce cristal doubleur. En ce qui concerne le dédoublement principal de 500 meV, il serait fort probable que ce dernier soit lié à la présence de résonances, d’autant plus la forte densité d’états électroniques présents en dessous du seuil d’ionisation (états de Rydberg) où la transition de cinq photons à 400 nm (15,5 eV) vient s’effectuer. Or, les états proches du seuil d’ionisation ont la particularité, comme ce dernier, de se déplacer vers les hautes énergies avec l’intensité laser. Une variation de l’intensité laser d’excitation devrait donc amener une modification du spectre de photoélectrons, si l’hypothèse d’une résonance est exacte. A défaut d’avoir effectué des acquisitions à basses intensités laser, nous avons réalisé un contrôle fin de l’intensité à l’aide d’une deuxième impulsion à 400 nm, d’énergie d’une quinzaine de microjoules et retardée d’un délai variable par rapport à l’impulsion de référence. Ainsi, les éclaircissements laser varient de $5 \cdot 10^{13}$ à $8 \cdot 10^{13}$ W/cm² (valeurs calculées à partir d’un ajustement linéaire de la position radiale des pics de photoélectrons). Ce type d’expériences décrit dans le paragraphe suivant, nous permet alors de réaliser les premières expériences à deux impulsions avec le spectromètre VMI.

4.3.2 Dynamiques à deux impulsions à 400 nm

Le dispositif expérimental utilise, en plus de la ligne précédente à 400 nm, une seconde ligne à 400, montée sur la future ligne harmonique. Un cristal de BBO de 200 μm d'épaisseur est utilisé pour doubler l'infrarouge. Deux miroirs dichroïques permettent d'éliminer l'infrarouge restant. Le faisceau à 400 nm est alors réfléchi sur les deux lames de silice de la ligne harmonique (quelques % en réflexion), puis focalisé à l'aide du miroir torique ($f = 50$ cm), avant de passer à travers le miroir troué. Avec cette configuration, les deux faisceaux sont colinéaires et on dispose sur cette nouvelle ligne d'une quinzaine de micro-joules. Un système d'imagerie optique des foyers permet de réaliser le recouvrement spatial des deux foyers au sein du spectromètre. Nous utilisons également les techniques d'imagerie du spectromètre pour affiner ce recouvrement (cf annexe B). La synchronisation entre les deux impulsions est trouvée en recherchant en sortie optique du spectromètre VMI les anneaux d'interférences sur un écran.

Nous effectuons une acquisition sur ± 150 fs autour du zéro de synchronisation. La figure 4.29 montre les spectres résolus en énergie pour différents délais entre les deux impulsions. On observe que deux sous-structures énergétiques observées sur chaque pic présentent des poids différents en fonction du délai entre impulsions. Ainsi, pour les délais proches du recouvrement temporel, la sous-structure interne (de plus basse énergie) est optimisée par rapport à celle de plus haute énergie. En revanche, lorsque l'on quitte le recouvrement temporel, c'est le phénomène inverse qui se produit. Cela signifie que ces sous-structures côté basses énergies sont optimisées pour les hautes intensités de l'acquisition. Ces observations sont en bon accord avec les hypothèses précédentes mentionnant des effets de résonances.

La figure 4.30 illustre une situation de ce type, où deux résonances proches du seuil d'ionisation sont considérées. Pour les basses intensités laser (cas n°1), le seuil de ces deux états résonants se situe en-dessous de la transition à cinq photons et aucune résonance

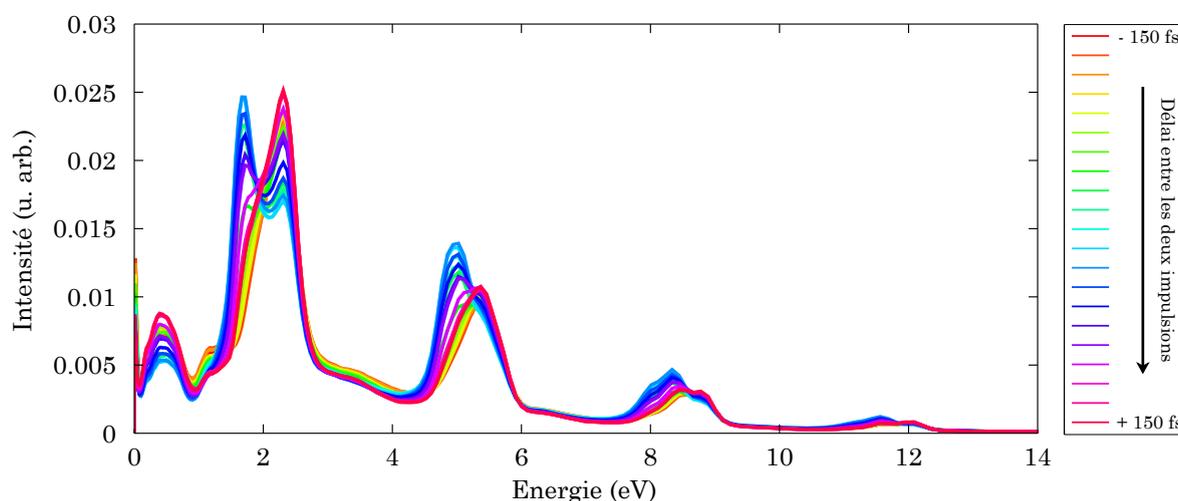


FIGURE 4.29 – Spectres de photoélectrons, résolus en énergies après intégration angulaire sur 360° , pour différents délais entre impulsions. Au recouvrement temporel (couleurs froides), la sous-structure à basse énergie est optimisée par rapport à celle de plus haute énergie. Les couleurs chaudes traduisent un écart au recouvrement temporel.

n'est alors observable sur le spectre de photoélectrons. Dans un tel cas, l'énergie des photoélectrons diminue lorsque l'intensité laser augmente. C'est exactement ce que nous avons observé pour les spectres de photoélectrons obtenus pour des énergies d'excitation comprises entre $16 \mu\text{J}$ et $45 \mu\text{J}$. Si maintenant on s'intéresse à des intensités d'excitation plus élevées, le seuil d'ionisation ainsi que les deux états considérés vont se déplacer vers les hautes énergies, si bien que passé une certaine intensité, l'état représenté le plus haut va rentrer en résonance avec la transition à cinq photons (cas n°2). Si l'intensité continue d'augmenter (cas n°3), la transition va s'éloigner de cette première résonance pour rentrer en résonance avec le second état énergétique (juste en dessous du précédent). Dans ce type de résonances, l'énergie des pics de photoélectrons ne varie plus avec l'intensité laser puisque les niveaux énergétiques se déplacent comme le potentiel d'ionisation. Ce type de résonances porte le nom de *résonances de Freeman*, du nom du physicien ayant découvert le phénomène. Dans notre cas, les spectres de photoélectrons qui ont été obtenus pour cette dernière acquisition (éclairagements variant de $5 \cdot 10^{13}$ à $8 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$) montrent des sous-structures qui restent fixes en énergie, ce qui confirmerait l'hypothèse des résonances de Freeman.

Des simulations numériques de type TDSE réalisées par F. Catoire sont actuellement en cours pour confirmer cette hypothèse. En attendant, ce premier type d'expériences dynamiques réalisées en photoélectrons avec le dispositif expérimental mis en place (spectromètre plus ligne à retard 400/400 nm) montre un fonctionnement tout à fait correct, qui laisse envisager des expériences plus complexes, mettant en jeu le rayonnement harmonique.

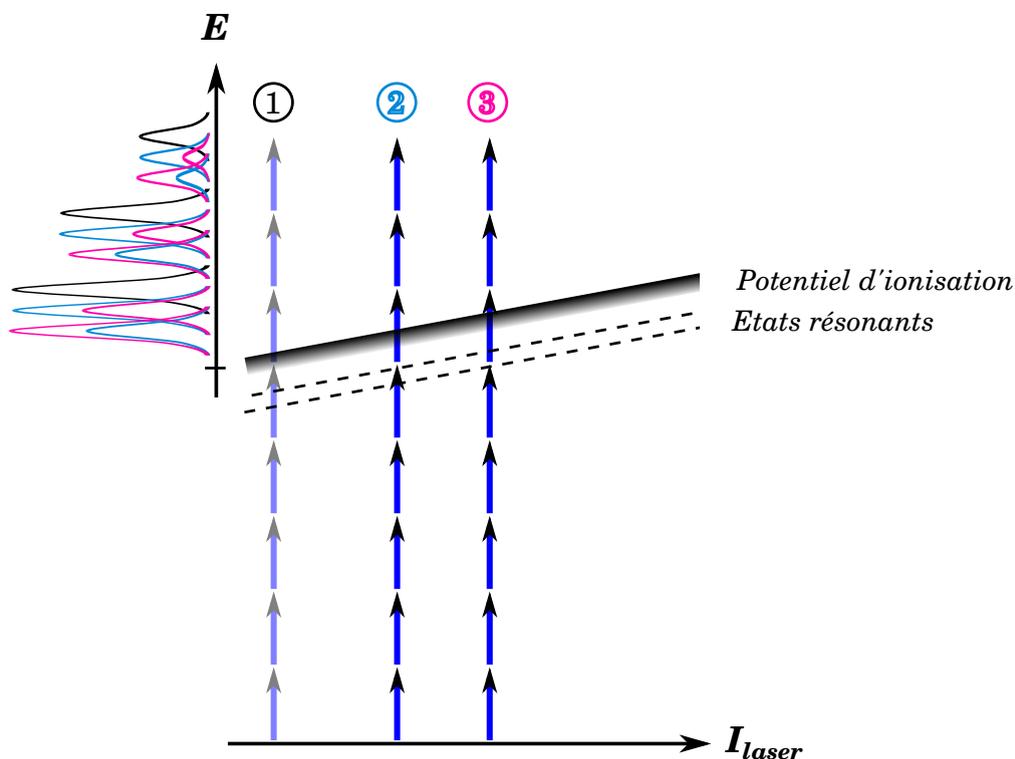


FIGURE 4.30 – Schéma illustrant le principe des résonances de Freeman. Ici, l'exemple d'une double résonance ayant lieu avec cinq photons à 400 nm a été choisi, de façon à rendre compte de la situation présente.

4.4 Conclusion

Les expériences qui ont été présentées dans ce chapitre nous ont permis de tester le spectromètre VMI, de le caractériser, et de vérifier le fonctionnement de ce dernier, aussi bien sur des expériences d'ionisation multiphotonique que sur des expériences d'ionisation à un photon, en utilisant le rayonnement harmonique. Les tests effectués au niveau du *temps de vol* du spectromètre montrent un fonctionnement tout-à-fait correct de celui-ci, avec une détermination précise des masses. Nous avons ainsi déterminé un facteur de conversion depuis les temps de vol mesurés vers les masses correspondantes, qui peut être utilisé pour n'importe quelle situation focalisante au niveau des tensions appliquées aux électrodes de répulsion et d'extraction. En ce qui concerne la résolution en énergie du spectromètre, nous venons de voir que nous étions fortement sensibles à l'aberration chromatique de la lentille électrostatique. Par ailleurs, la résolution énergétique des spectres de photoélectrons que nous avons obtenus est dégradée en raison de la présence de charge d'espace lors des acquisitions. Cependant, quelques spectres obtenus à énergie moindre montrent pour les électrons de faibles énergies des largeurs spectrales à mi-hauteur proches des 100 meV, ce qui rentre dans le cahier des charges que nous nous étions imposés. Toutefois, nous n'avons pas disposé d'une telle résolution pour les expériences dynamiques que nous avons réalisées dans la dernière partie du chapitre.

D'autre part, nous avons pu mettre en évidence la capacité de détection angulaire du spectromètre grâce à des expériences de type ATI réalisées à 400 nm. Nous avons ainsi montré la présence de résonances lors du processus d'excitation. Les spectres de photoélectrons obtenus présentent des distributions angulaires caractéristiques d'états résonants de moment angulaire $l = 2$ (sous-couche d). En augmentant l'éclairement d'excitation, nous avons alors déplacé le seuil d'ionisation, et aperçu la signature de résonances de *Freeman* dans le spectre de photoélectrons. La variation de l'éclairement laser grâce à l'ajout d'une seconde impulsion de même longueur d'onde et retardée de manière contrôlée nous a permis de confirmer la présence de ces résonances de *Freeman* tout en effectuant une première expérience à deux impulsions avec le spectromètre VMI. Ces différents tests effectués, nous sommes alors en mesure d'utiliser le dispositif expérimental complet pour pouvoir réaliser des études de spectroscopie EUV résolues à l'échelle femtoseconde.

CHAPITRE 5

SPECTROSCOPIE EUV SONDÉE À L'ÉCHELLE FEMTOSECONDE PAR IMAGERIE DE VECTEUR VITESSE

Ce chapitre décrit les premières études spectroscopiques réalisées avec l'approche *EUV-femtoseconde*. Dans une première partie, nous nous focalisons une fois de plus sur le cas modèle de l'argon, qui nous permet de tester l'approche dans des conditions expérimentales facilitées, en venant réaliser une excitation d'un état hautement occupé, grâce à une transition à un photon harmonique. Effectivement, l'argon présente de nombreux avantages pour l'expérience : d'une part sa section efficace d'absorption relativement élevée entre 15 et 30 eV facilite le processus d'excitation (section efficace comprise entre 25 et 35 Mb). D'autre part, on ne s'intéresse pas à des processus secondaires (dissociation par exemple, dans le cas d'une molécule), ce qui permet de disposer d'une densité importante d'espèces au sein du volume d'interaction. Nous utilisons ainsi la génération d'harmoniques à 400 nm, afin d'exciter à l'aide de la cinquième harmonique, un état hautement occupé, proche du seuil d'ionisation. En venant rajouter une deuxième impulsion à 400 nm, retardée de manière contrôlée, nous nous intéressons alors aux spectres de photoélectrons produits. L'analyse du signal de photoélectrons en fonction du délai pompe-sonde nous permet alors de remonter à la durée de vie de l'état excité.

Dans une deuxième partie, nous avons choisi d'étudier la photodissociation de la molécule d'acétylène (C_2H_2) autour de 9.3 eV. Cette molécule est résonante pour une telle énergie d'excitation (section efficace d'absorption avoisinant les 400 Mb [Suto 84]) et certaines voies de relaxation évoluent vers la dissociation. Cette résonance possède l'avantage de se situer à une énergie facilement atteignable, par une transition à 3 photons à 400 nm, ou une excitation avec l'harmonique 3 générée à 400 nm. De plus, la pression de vapeur saturante de la molécule est supérieure à la dizaine de bars, ce qui permet d'utiliser cette dernière avec notre vanne pulsée, et d'obtenir des densités moléculaires correctes en zone d'interaction. Nous mettons donc en œuvre l'approche de *spectroscopie EUV-femtoseconde* pour venir sonder par ionisation harmonique les fragments de dissociation, et cela de manière résolue en temps. L'expérience s'est révélée plutôt délicate et nous ne sommes pas parvenus à sonder la dynamique de dissociation. En revanche, nous avons mis en évidence l'excitation via des niveaux résonants, en nous servant de l'approche expérimentale utilisée précédemment avec l'argon, en faisant une excitation grâce à la troisième harmonique générée à 400 nm.

5.1 Mesure de la durée de vie d'un état de Rydberg dans l'Argon

5.1.1 Intérêt de l'étude

L'étude qui est présentée dans cette section nous a permis de tester l'approche de *spectroscopie EUV femtoseconde* sur un système atomique bien connu : l'argon. Les expériences se sont déroulées de manière parallèle avec celles menées sur la molécule d'acétylène lors de la seconde campagne expérimentale, utilisant le rayonnement harmonique comme impulsion pompe. L'excitation devant être réalisée autour de 9,3 eV, nous avons généré les harmoniques à partir du 400 nm et non du 800 nm comme nous le faisons généralement. Dans une telle situation, la troisième harmonique du 400 nm est directement résonante avec l'état d'absorption considéré de la molécule d'acétylène. Dans le cas présent de l'argon, le potentiel d'ionisation de ce dernier est de 15,76 eV et la cinquième harmonique (15,5 eV) se retrouve résonante avec des états de Rydberg. Nous avons effectué ici une expérience de photoexcitation à deux couleurs harmoniques-400 nm résolue en temps. Nous nous intéressons aux spectres de photoélectrons produits, ainsi qu'à leur évolution en fonction du délai entre les deux impulsions.

5.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est décrit sur la figure 5.1. Nous utilisons 7 mJ du laser Aurore du CELIA, 800 nm, 27 fs, 1kHz (cf chapitre 1). Une lame séparatrice transmet 20 % du faisceau pour un premier bras et réfléchit les 80 % restants pour le second bras, utilisé pour la génération d'harmoniques. Le délai relatif entre les deux bras est contrôlé par ordinateur à l'aide d'une platine de translation de précision micrométrique. Le diamètre du faisceau du premier bras est réduit autour de 12 mm grâce à un montage afocal constitué d'une association de deux lentilles divergente/convergente, puis doublé en utilisant un cristal de BBO (type 1). L'épaisseur du cristal a été variée au cours de l'expérience (de 500 μm à 2 mm), afin d'optimiser l'étape d'excitation concernant la molécule d'acétylène. Un ensemble lame demi-onde/polariseur est placé avant doublage dans le but de contrôler l'énergie. De même, un diaphragme d'ouverture ajustable est placé après doublage, de façon à pouvoir jouer sur les dimensions transverses du foyer laser (*waist*), pour maximiser le recouvrement spatial avec le foyer EUV. Deux miroirs dichroïques, de haute réflectivité à 400 nm et de transmission élevée à 800 nm permettent de filtrer l'infrarouge restant après doublage. Le faisceau est alors focalisé au sein du spectromètre VMI à l'aide d'une lentille traitée à 400 nm et de distance focale de 60 cm.

En ce qui concerne le bras permettant de générer les harmoniques, le diamètre du faisceau est d'abord réduit autour de 12 mm par un montage afocal constitué de deux miroirs sphériques, puis doublé à l'aide d'un cristal de BBO de 200 μm d'épaisseur. L'épaisseur du cristal a été choisie de façon à ne pas trop allonger la durée d'impulsion (bande spectrale de 14 nm centrée à 402 nm en sortie de cristal). Deux miroirs dichroïques de haute réflectivité à 400 nm et de haute transmission à 800 nm permettent d'éliminer l'infrarouge restant après doublage de fréquence. Nous disposons alors de 1 mJ de 400 nm que nous

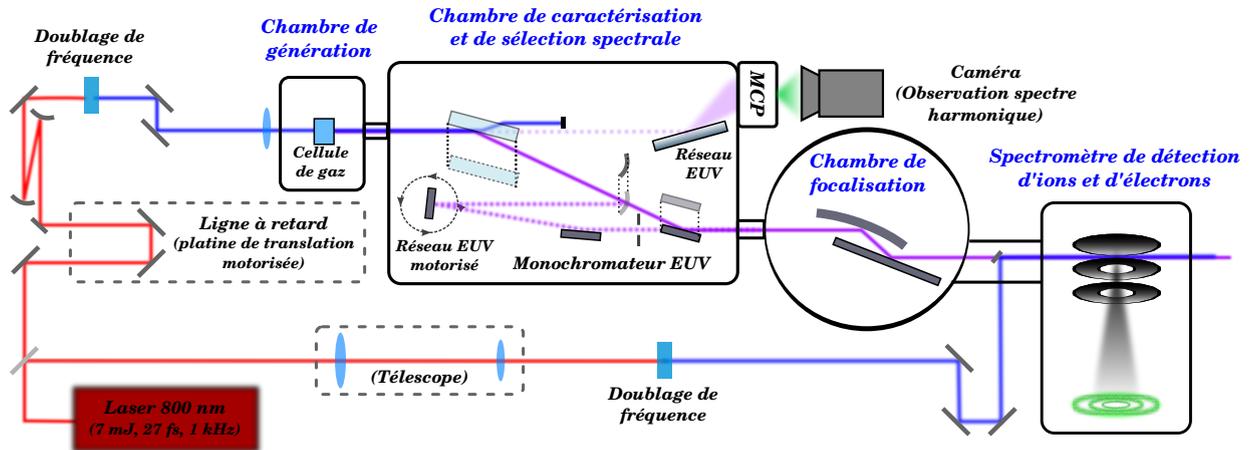


FIGURE 5.1 – Dispositif expérimental utilisé.

focalisons avec une lentille en silice fondue ($f' = 50$ cm, 3 mm d'épaisseur) dans une cellule de 2 mm de long et remplie de 15 mbar d'argon. Un iris d'ouverture ajustable placé avant focalisation permet de réduire l'intensité du faisceau, tout en conservant un mode central de forte intensité. Avec un tel dispositif, nous obtenons un spectre harmonique dont la coupure se situe au niveau de l'harmonique 11 (cf figure 5.2). Des mesures d'intensités harmoniques pour des paramètres d'acquisition similaires aux acquisitions réalisées pour une génération à 800 nm (tensions d'amplification sur les galettes de micro-canaux et l'écran de phosphore et temps d'acquisition de la caméra) permettent d'évaluer grossièrement la quantité de signal harmonique. Aussi, l'intensité de l'harmonique 7 générée à 400 nm dans de l'argon est du même ordre de grandeur que celle de l'harmonique 13 générée à 800 nm dans du krypton. En revanche, la quantité de signal harmonique total à 400 nm est inférieure à celle du signal harmonique total à 800 nm (deux fois moins d'harmoniques et coupure du spectre bien plus basse). Le faisceau harmonique généré est ensuite réfléchi par un système de deux lames de silice fondue, permettant d'éliminer la majeure partie du 400 nm. Ces lames sont traitées pour réfléchir chacune environ 70 % du faisceau harmonique à une incidence de 80° (cf chapitre 1). Le faisceau est alors refocalisé dans le spectromètre VMI à l'aide d'un miroir torique ($f = 50$ cm) et d'un miroir plan, positionnés en incidence rasante.

La recombinaison entre faisceaux pompe et sonde est effectuée de manière colinéaire par l'intermédiaire d'un miroir argent, troué à 45° et sur lequel est réfléchi de manière annulaire le faisceau à 400 nm, alors que le faisceau harmonique passe au travers du trou, sans être dévié. Le recouvrement spatial entre les foyers pompe et sonde est réalisé à l'aide d'un système optique positionné sur l'axe optique en sortie du spectromètre VMI et réalisant l'image sur une caméra du plan transverse à l'axe et situé au centre du spectromètre. Un ajustement plus fin du recouvrement est ensuite réalisé en utilisant les techniques d'imageries VMI (cf annexe B). Le recouvrement temporel entre impulsions pompe et sonde est obtenu en recherchant les anneaux d'interférences entre le faisceau à 400 nm et les reliquats de 400 nm de la ligne harmonique. L'interaction avec le milieu moléculaire se fait par l'intermédiaire d'un jet supersonique pulsé à 1 kHz (vanne Even-Lavie). La buse de 250 μm de diamètre est positionnée à 8 cm de l'extrémité d'un *skimmer* haut de 50 mm

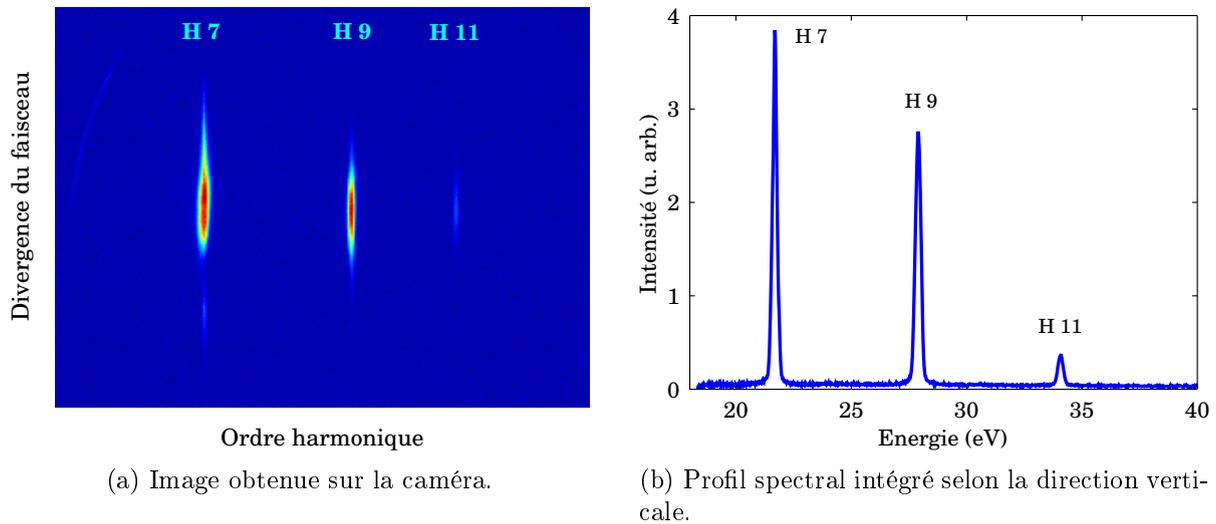


FIGURE 5.2 – Spectre harmonique obtenu en générant à 400 nm dans une cellule remplie avec 15 mbar d'argon. Image moyennée sur 3 000 tirs laser. Paramètres d'amplification : 1,1 kV appliqués en entrée des galettes de micro-canaux et 2,8 kV sur l'écran de phosphore.

et dont l'orifice mesure 1.25 mm de diamètre¹. La base du *skimmer* est elle-même éloignée de 8 cm de la zone d'interaction (distance imposée par la construction du spectromètre). La pression d'argon en amont de buse (chauffée à 80 °C) est de 15 bars. Le diamètre du jet moléculaire au niveau de la zone d'interaction a été estimé autour de 2 mm en observant le signal d'ionisation de l'argon par les harmoniques tout en déplaçant latéralement le spectromètre. Lorsque le faisceau n'intercepte plus le jet moléculaire, le signal d'ionisation disparaît. Les 2 mm ont ainsi été mesurés entre deux positions du spectromètre pour lesquelles le signal d'ionisation était égal à la moitié du signal maximal.

5.1.3 Résultats expérimentaux

La figure 5.3a montre une image de détection après inversion d'Abel des photoélectrons issus de l'interaction des deux faisceaux avec l'argon, au moment du recouvrement temporel. On remarque bien la présence des pics latéraux (*side-band*) entre les deux pics principaux liés à la photo-absorption des harmoniques 7 (première harmonique au-dessus du seuil d'ionisation) et 9. Le spectre résolu en énergie après intégration angulaire sur 360° est représenté figure 5.3b. Le signal de photoélectrons en absence de recouvrement temporel entre les deux impulsions (signal à un délai négatif de -150 fs entre les deux impulsions) a été représenté en pointillés bleus. Ici, un cristal de BB0 de 2 mm d'épaisseur a été utilisé pour générer le faisceau à 400 nm (spectre centré autour de 401 nm avec une largeur à mi-hauteur de 3 nm). L'énergie maximale par impulsions est de 65 μJ après miroir troué. L'intensité d'éclairement du faisceau à 401 nm a été ajustée de façon à ne pas saturer les pics de photoélectrons latéraux par du signal en provenance d'ordres ATI (cf figure 5.3b). Ainsi, l'énergie par impulsion a été diminuée à 15 μJ . Notons que l'énergie résiduelle du 400 nm de génération (spectre centré autour de 403 nm, largeur à mi-hauteur de 12 nm) est du même ordre de grandeur (8 à 10 μJ).

1. *Skimmer* de type *nez long* provenant de la compagnie *Beamdynamics*

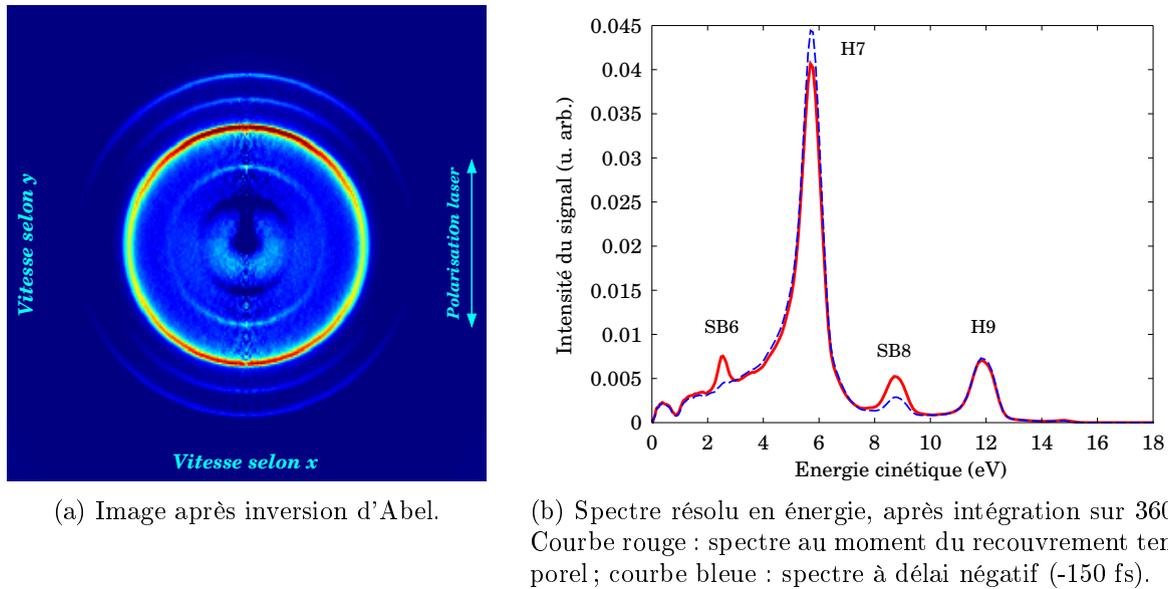


FIGURE 5.3 – Spectre de photoélectrons de l’argon après photoionisation à deux couleurs (harmoniques et 401 nm), au moment du recouvrement temporel. Acquisition durant 15 secondes (15 000 tirs lasers) avec 2,1 kV appliqués aux galettes et 4 kV à l’écran de phosphore. $V_R = 5,5$ kV et $V_E = 4,17$ kV.

On effectue alors deux types d’acquisitions, en faisant varier le délai entre les deux impulsions de ± 150 fs autour du zéro de synchronisation. La première acquisition est réalisée sans filtre, afin de maximiser le flux harmonique, alors que la seconde est réalisée avec. Dans les deux cas, nous regardons l’évolution des signaux en provenance des pics principaux (pics harmoniques) et latéraux (*side-bands*). Les résultats sont donnés figures 5.4 et 5.5. On remarque dans le premier cas (filtre en dehors du faisceau) que l’évolution du signal de *side-band* 6 (absorption de l’harmonique 5 plus d’un photon à 400 nm ou absorption de l’harmonique 7 plus émission d’un photon à 400 nm) ne présente pas la forme classique d’un signal d’intercorrélation puisqu’on observe une décroissance pour les délais positifs beaucoup moins abrupte que pour les délais négatifs. Cette asymétrie s’observe également sur le signal d’évolution du pic de photo-absorption de l’harmonique 7, qui semble donner le complémentaire du premier. En revanche, on observe que le pic de *side-band* 8 évolue comme un signal d’intercorrélation classique, sans asymétrie présente. Si l’on s’intéresse maintenant à l’évolution temporelle des signaux reliés aux pics de photoabsorption harmoniques et de *side-band* dans une situation où le filtre luxel est placé devant le faisceau harmonique (harmoniques 3 et 5 coupées, ainsi que les reliquats de 400 nm de génération), on remarque que l’asymétrie présente dans les transitoires d’excitation observés précédemment a disparu. Aussi, l’évolution des signaux de *side-band* 6 et de pic de photoabsorption lié à l’harmonique 7 présente maintenant la forme classique d’un signal d’intercorrélation (cf figure 5.5).

Les résultats ont été répétés sans filtre sur des fenêtres temporelles plus étendues, de façon à déterminer la durée de vie des états mis en jeu. La figure 5.6 montre les résultats d’acquisition concernant l’évolution des signaux de pics de photoélectrons en fonction du délai pompe-sonde sur une fenêtre temporelle de délais compris entre -0,2 ps et 1 ps. Afin de comparer l’amplitude des signaux les uns par rapport aux autres, les pics ont été intégrés

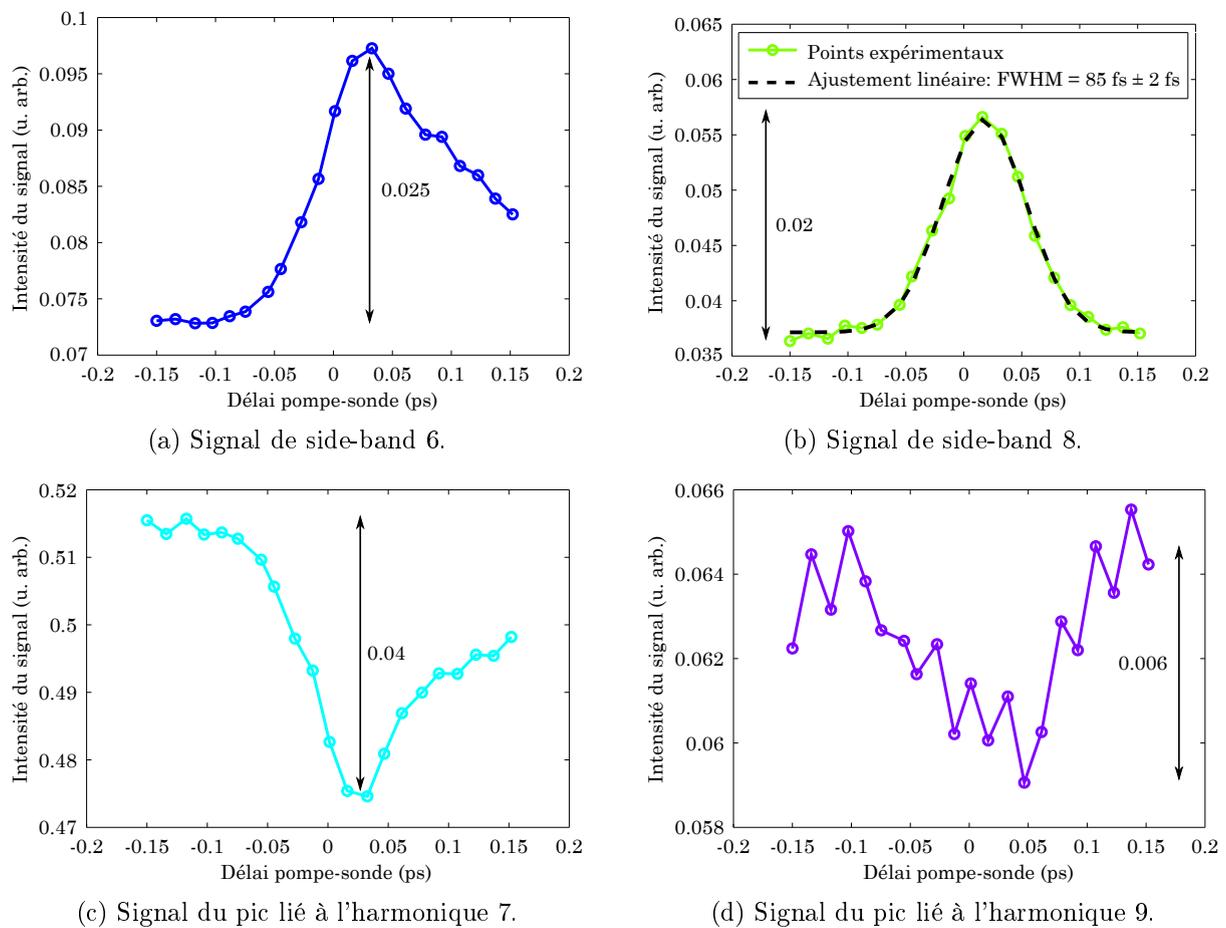


FIGURE 5.4 – Évolution des signaux de pics de photoélectrons en fonction du délai pompe-sonde entre harmoniques et impulsion à 401 nm, dans une situation où le filtre *Luxel* n'est pas en place (harmonique 5 transmise). Aux délais négatifs, les harmoniques sont en retard par rapport à l'impulsion à 401 nm et inversement aux délais positifs. Chaque point expérimental correspond à une acquisition durant 15 secondes, avec 2,1 kV appliqués aux galettes et 4 kV sur l'écran de phosphore.

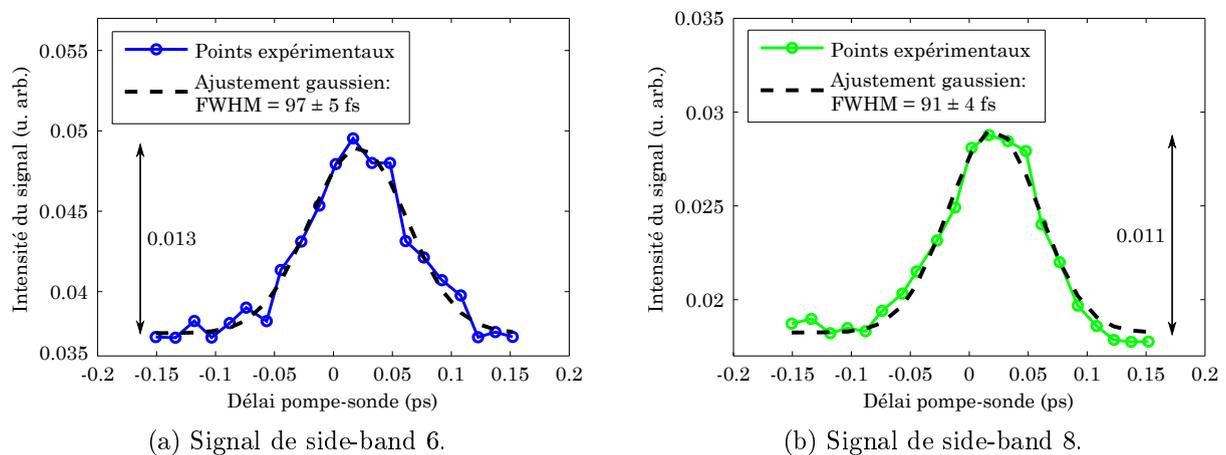


FIGURE 5.5 – Évolution des signaux de pics de photoélectrons en fonction du délai pompe-sonde entre harmoniques et impulsion à 401 nm, dans une situation où le filtre *Luxel* est en place (harmonique 5 coupée). Les paramètres d'acquisition sont identiques au cas sans filtre : 15 secondes d'acquisition par points expérimentaux avec 2,1 kV appliqués aux galettes et 4 kV à l'écran de phosphore.

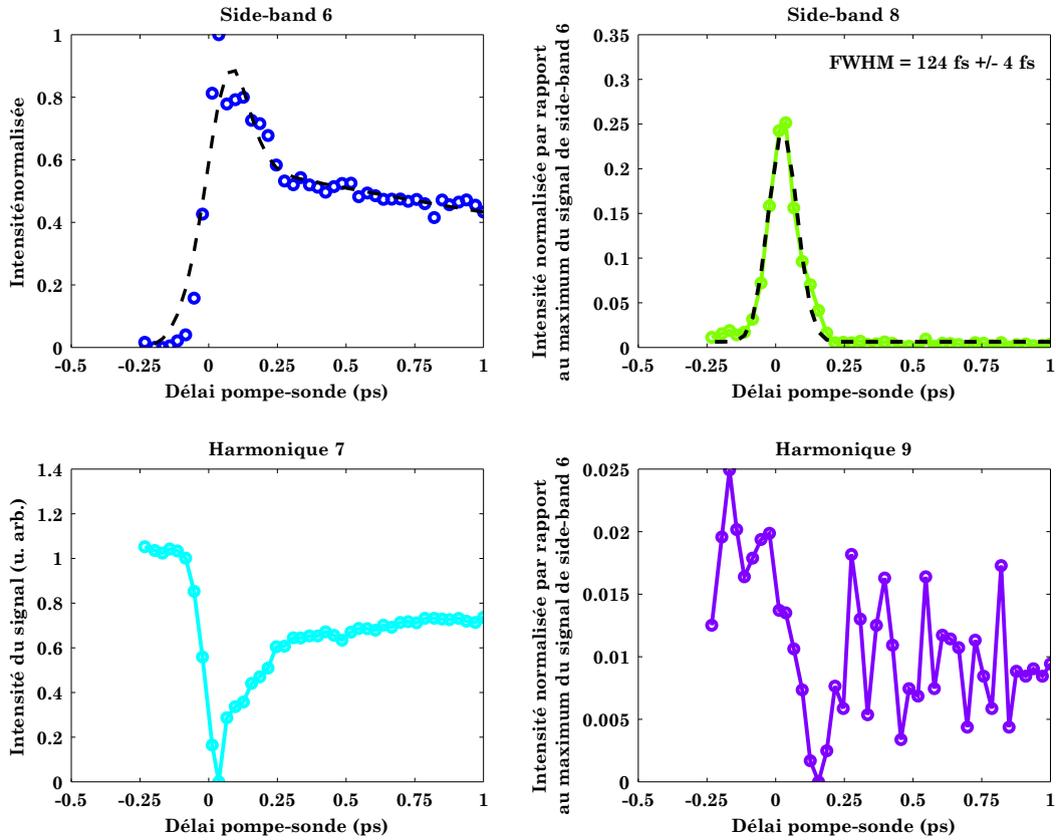


FIGURE 5.6 – Évolution des signaux de *side-band* et de pics de photoabsorption harmonique en fonction du délai pompe-sonde dans une situation où toutes les harmoniques sont transmises (filtre en dehors du faisceau harmonique).

pour chaque délai selon la même largeur spectrale (fenêtre de 2 eV) et normalisés par rapport au signal temporel maximal du *side-band* 6. On remarque encore une fois que l'évolution du pic de photoabsorption lié à l'harmonique 7 représente le complémentaire du signal d'évolution du *side-band* 6. D'autre part, l'évolution du pic de *side-band* 8 se fait bien de manière symétrique par rapport au zéro de synchronisation entre les deux impulsions, comme pour l'acquisition précédente. Les dynamiques observées sont donc robustes. A noter que les dynamiques présentées sur la figure 5.6 n'ont pas été obtenues le même jour que les précédentes. En particulier, le cristal doubleur permettant de générer l'impulsion à 400 nm mesurait 1 mm d'épaisseur et non 2 mm. D'autre part, l'énergie par impulsion à 400 nm était supérieure aux acquisitions précédentes : 35 μJ au lieu de 15 μJ . Ceci pourrait expliquer les différences observées au niveau des durées d'intercorrélations (85 à 90 fs dans le premier cas contre 120 fs dans le second cas). Bien que le cristal de 1 mm d'épaisseur soit plus fin que le précédent, la durée d'intercorrélations plus longue s'explique peut-être par la présence d'effets non-linéaires au sein du cristal, en raison de l'intensité génératrice plus importante. Nous faisons remarquer que ces différences de paramètres expérimentaux ont été introduites volontairement pour les expériences s'effectuant en parallèle sur la molécule d'acétylène, l'argon servant de système de référence.

5.1.4 Interprétation des résultats

La figure 5.7 représente le schéma d'excitation de l'argon selon l'expérience réalisée. Dans un premier temps, le schéma d'excitation peut être simplifié en ne prenant compte que de la contribution des harmoniques 5, 7 et 9 et du champ d'habillage à 400 nm. Comme expliqué précédemment dans le chapitre 4 à travers la figure 4.17, le spectre de photoélectrons se retrouve composé de plusieurs pics, résultant d'une part de la photoabsorption harmonique (pics principaux) et d'autre part des transitions photoniques mettant en œuvre non seulement le champ harmonique mais aussi le champ d'habillage à 400 nm. Ces transitions mènent aux pics satellites (*side-band*). Sur le schéma, nous avons repéré les positions en énergie de ces différentes transitions par la notation E_n , où n se réfère au nombre de photons à 400 nm nécessaires pour atteindre l'énergie E par une transition multiphotonique. Ainsi, l'harmonique 7 donne un pic de photoélectrons aux énergies indexées par E_7 et le *side-band* 6 un pic aux énergies indexées par E_6 .

Situation non résonante : harmonique 5 coupée

Dans une situation classique ne mettant aucune résonance en jeu, l'amplitude des *side-bands* en fonction du délai relatif entre impulsions harmoniques et impulsion à 400 nm est censée évoluer selon une enveloppe caractéristique de l'intercorrélacion entre les deux impulsions (nous ne disposons pas ici de la résolution interférométrique permettant d'être sensible à l'interférence entre les chemins quantiques menant au signal de *side-band*, et de voir osciller l'amplitude du signal en fonction du délai 400 nm-harmoniques). Ce signal est maximal au recouvrement temporel et minimal en dehors. De même, l'évolution du signal de photoabsorption harmonique présente aussi la symétrie d'un signal d'intercorrélacion, à la différence près que le signal est minimal au recouvrement temporel et maximal en dehors du recouvrement temporel. Cela s'explique par le fait qu'une portion des photons harmoniques sont utilisés au moment du recouvrement temporel pour participer au signal de *side-band*. L'ionisation par une simple transition harmonique est donc moins intense à délai nul. Les dynamiques présentées figure 5.5 correspondent bien à ce type d'évolution temporelle.

Situation résonante : harmonique 5 transmise

Les dynamiques observées figure 5.4 sur les pics de photoélectrons aux énergies E_6 et E_7 ne présentent pas l'aspect symétrique des traces d'intercorrélacion précédentes. Ces acquisitions ont été effectuées sans filtre aluminium et les harmoniques étaient donc toutes transmises. Or, l'énergie de l'harmonique 5 générée à 400 nm est centrée autour de 15,5 eV. Cette énergie se situe 260 meV en dessous du potentiel d'ionisation de l'argon (15,76 eV). Or, la densité d'états électroniques dans une région aussi proche du seuil d'ionisation est très élevée [Yoshino 70]. Aussi, la largeur spectrale de l'harmonique 5 (non mesurée sur notre spectromètre mais probablement supérieure à 150 meV) recouvre un certain nombre de ces états quantiques qui sont des états de Rydberg. La probabilité de venir exciter un ou plusieurs niveaux de Rydberg avec l'harmonique 5 est donc non négligeable. Généralement, la durée de vie de ces états est relativement longue (dynamiques nanosecondes) puisque la relaxation se fait par émission photonique (fluorescence). Nous avons attribué les dynamiques observées à l'excitation d'un ou plusieurs niveaux de Rydberg par l'harmonique 5.

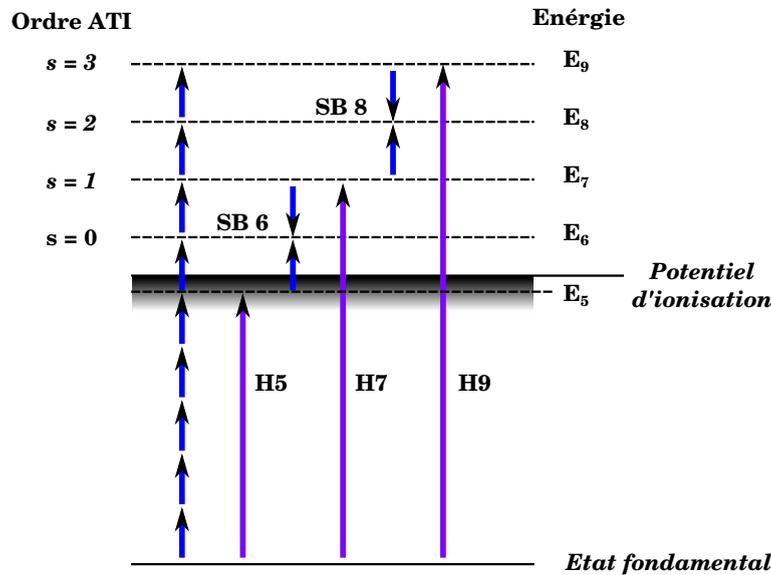


FIGURE 5.7 – Schéma d'excitation de l'argon en présence d'harmoniques générées à 400 nm et d'un champ laser à 400 nm.

En raison de la durée de vie de l'état excité mis en jeu, l'ionisation depuis cet état par une transition à un photon à 400 nm est possible, même lorsque l'impulsion à 400 nm est retardée par rapport à l'excitation via l'harmonique 5. C'est ce que nous observons sur le signal de *side-band* 6 à travers la décroissance lente du signal après recouvrement temporel. Cette décroissance traduit la durée de vie de l'état excité. En revanche, le signal de *side-band* 8 n'est pas sensible à la dynamique d'excitation de l'état de Rydberg car il provient essentiellement des transitions faisant intervenir les harmoniques 7 et 9, dont les énergies sont supérieures au potentiel d'ionisation (signal multiphoton à 400 nm négligé). Dans une situation où le filtre aluminium est en place, l'harmonique 5 est fortement atténuée et ne contribue pratiquement plus au signal de *side-band* 6. L'évolution de ce signal ne présente alors plus de décroissance caractéristique de la relaxation de l'état de Rydberg puisque ce dernier n'est plus excité. C'est ce que nous observons figure 5.5.

Dynamiques observées sur les pics de photoabsorption harmonique dans une situation résonante

L'évolution temporelle des pics de photoabsorption harmonique dans une situation résonante peut sembler étrange, notamment en ce qui concerne l'harmonique 7. En effet, en considérant que le minimum de signal au moment du recouvrement temporel est lié à la fraction de photons harmoniques ne participant pas au signal de photoabsorption harmonique mais au signal de *side-band*, le signal de photoabsorption harmonique est censé récupérer sa valeur initiale lorsque les deux impulsions ne se recouvrent plus. Or, dans une situation où l'harmonique 5 est transmise, l'évolution du signal de photoélectrons produit par excitation E_7 présente le même type de dynamique que celle observée sur le *side-band* 6 (cf figures 5.4 et 5.6). Ainsi, pour les délais positifs (impulsion à 400 nm retardée par rapport aux harmoniques), la quantité de photoélectrons produits par excitation E_7 est moins importante que pour les délais négatifs. On pourrait penser que cet effet est lié à une absorption à deux photons depuis l'état de Rydberg, mais cela aurait pour conséquence un

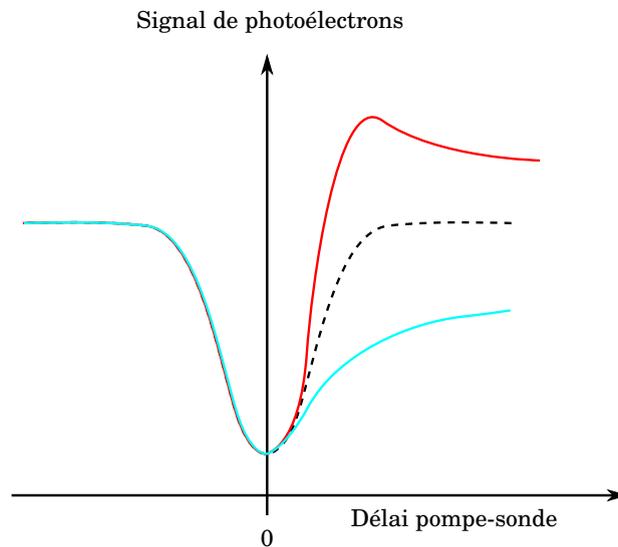


FIGURE 5.8 – Schéma illustrant l'évolution du signal de photoélectrons correspondant à l'énergie d'excitation E_7 pour différents canaux d'ionisation. Courbe turquoise : signal observé ; courbe en pointillés noirs : signal d'intercorrélation dans une situation non résonante ; courbe rouge : signal de photoélectrons dans une situation faisant intervenir une transition à deux photons à 400 nm depuis l'état de Rydberg excité.

effet inverse impliquant un signal de photoélectrons plus intense aux délais positifs qu'aux délais négatifs (cf figure 5.8).

Pour interpréter ce résultat, nous proposons de rajouter au processus d'excitation la contribution du signal ATI résultant de l'ionisation multiphotonique à 400 nm. De plus, il faut prendre en compte le fait que l'état fondamental se retrouve dépeuplé durant le processus d'excitation. Cette dépopulation s'effectue d'une part par l'ionisation des atomes d'argon, et d'autre part par l'excitation depuis l'état fondamental vers l'état de Rydberg. Nous interprétons la dynamique observée sur le pic d'excitation E_7 par la quantité de signal ATI produite lors de l'étape sonde (transition à 7 photons) qui est moins intense lorsque l'état fondamental est dépeuplé. Puisque la variation de population de l'état fondamental est directement reliée à celle de l'état de Rydberg via sa relaxation, cela explique pourquoi la dynamique de relaxation se mesure également sur le pic produit par excitation E_7 .

Il peut sembler étrange que le processus d'ionisation mettant en jeu 7 photons à 400 nm (pic ATI d'ordre 1) ait une contribution notable sur les dynamiques observées alors que la contribution de l'ionisation par une transition à 6 photons (pic ATI d'ordre 0) ne se voit pas. En effet, cette dernière devrait concurrencer la dynamique observée en apportant une contribution inverse. Cependant, nous pouvons supposer que l'ionisation multiphotonique à 6 photons est négligeable à côté de l'ionisation par une transition mettant en jeu 2 photons (un photon de l'harmonique 5 et un photon à 400 nm). Toutefois, ce raisonnement peut être également appliqué en ce qui concerne d'une part l'ionisation à 7 photons à 400 nm, et d'autre part l'ionisation via l'harmonique 7 plus un photon à 400 nm, venant dépeupler le signal d'électrons à l'énergie E_7 . Ainsi, un dépeuplement plus intense du signal à l'énergie E_7 vers le signal de *side-band* 8 pourrait masquer la dynamique liée au signal ATI. Une hypothèse permettant de réfuter cet argument serait d'expliquer la contribution visible du

signal ATI d'ordre 1 par la résonance à 5 photons à 400 nm, alors que l'harmonique 7, contrairement à l'harmonique 5 n'est pas résonante. De plus, il est fort probable que le nombre de photons contenus dans l'harmonique 7 soit moins important que celui de l'harmonique 5. Notre spectromètre EUV ne nous permet pas d'imager l'harmonique 5 mais il est clair que le nombre de photons harmoniques chute rapidement entre l'harmonique 7 et l'harmonique 11 (cf figure 5.2).

Enfin, on pourrait considérer l'ionisation à 2 photons à 400 nm depuis l'état de Rydberg. Or, comme nous l'avons mentionné plus haut, ce canal d'ionisation impliquerait un effet inverse au niveau des dynamiques de relaxations observées (cf figure 5.8). Il ne rentre donc pas en compte. Nous expliquons cela par le fait que la population de l'état de Rydberg est principalement vidée lors de l'étape sonde par la transition à un photon donnant lieu au signal de *side-band* 6. L'ionisation à deux photons depuis cet état étant négligeable à côté de celle à un photon, il ne reste donc plus de population pour permettre une telle transition.

Détermination de la durée de vie de l'état de Rydberg

Afin de déterminer la durée de vie de l'état (ou des états) de Rydberg excité(s), nous avons réalisé un ajustement numérique selon la fonction suivante :

$$S(t) = A + B \exp \left[-\frac{(t - t_0)^2}{\Delta_t^2} \right] + C \exp \left(-\frac{t - t_0}{\tau} \right) \left[1 + \operatorname{erf} \left[\frac{2\sqrt{\ln(2)}}{\Delta_t} \left(t - t_0 - \frac{\Delta_t^2}{8\ln(2)\tau} \right) \right] \right] \quad (5.1)$$

avec τ la durée de vie de l'état excité, Δ_t la durée d'intercorrélacion entre les deux impulsions, t_0 le temps correspondant au recouvrement temporel et A , B , C trois constantes. Cette expression fait intervenir trois termes. Le premier correspond juste au signal de fond. Le deuxième permet de prendre en compte la contribution du signal lié à une transition ne faisant pas intervenir d'état résonant. C'est donc un terme d'intercorrélacion croisée entre impulsion à 400 nm et impulsion reliée à l'harmonique 5. Enfin, le dernier terme permet de prendre en compte la transition depuis l'état fondamental vers l'état résonant, avec une durée de vie égale à τ . Plus de détails concernant ce modèle peuvent être trouvés dans le manuscrit de thèse de S. Zamith. En injectant dans cette expression la durée d'intercorrélacion Δ_t déterminée par ajustement gaussien du signal temporel de *side-band* 8, nous obtenons une durée de vie de $\tau = 3 \pm 1$ ps, avec $B = 0,48 \pm 0,05$ et $C = 0,30 \pm 0,02$. La durée de vie obtenue semble bien faible comparée aux phénomènes de relaxation par fluorescence qui se déroulent sur des échelles temporelles bien plus longues (nanosecondes ou plus). Cependant, cette valeur déterminée n'a pas beaucoup de poids vu la fenêtre temporelle sur laquelle nous avons réalisé l'acquisition. Aussi, pour pouvoir déterminer une valeur qui ait du sens, il faudrait pouvoir réaliser l'acquisition sur une fenêtre temporelle s'étalant sur plusieurs nanosecondes, ce qui nécessite une platine de translation de très longue course.

5.1.5 Conclusion

Nous venons de voir à travers cette expérience de photoexcitation EUV de l'argon que nous étions capables de sonder la dynamique de relaxation d'un état de Rydberg grâce à l'acquisition des spectres de photoélectrons produits en fonction du délai pompe-sonde. Pour cela, nous avons généré les harmoniques à partir d'une longueur d'onde fondamentale de 400 nm. Ainsi, la cinquième harmonique du 400 nm permet d'exciter de manière résonante un état de Rydberg de l'argon, environ 250 meV en-dessous du seuil d'ionisation. Nous utilisons alors une seconde impulsion à 400 nm, afin de sonder l'état excité par une transition à un photon depuis cet état. Nous avons ainsi montré grâce aux spectres de photoélectrons résolus en temps que le pic de photoélectrons relié au *side-band* 6 mesurait la relaxation de l'état de Rydberg excité. Cette relaxation se faisant probablement sur l'échelle nanoseconde, la fenêtre temporelle durant laquelle nous effectuons nos acquisitions ne nous permet pas de déterminer avec précision la durée de vie de l'état excité. D'autre part, nous avons observé que le pic de photoabsorption relié à l'harmonique 7 était sensible à l'évolution de la population de l'état fondamental. Dans le cas présent, les populations relatives aux deux états sont directement reliées en raison de la relaxation de l'état excité se faisant vers l'état fondamental. Cependant, nous pouvons imaginer une situation où une molécule excitée relaxe par modes vibrationnels ou par dissociation. Dans un tel cas, il peut s'avérer intéressant de disposer à la fois de l'évolution de la population de l'état fondamental comme de l'état excité. Cette expérience nous a également permis d'élaborer un raisonnement concernant les dynamiques observées, qui pourra être réutilisé dans de futures études. Il est possible que l'interprétation des dynamiques observées fasse intervenir des aspects complémentaires à ceux que nous avons mentionnés. Toutefois, le raisonnement que nous avons établi semble cohérent avec les dynamiques observées. Pour une interprétation plus poussée, il serait nécessaire d'avoir recours à des simulations numériques. Nous n'avons pas eu le temps de pousser les travaux jusque là.

Il est clair que l'intérêt majeur de cette expérience ne consiste pas à aller sonder les états de Rydberg de l'argon, vu la bande spectrale extrêmement large de notre impulsion excitatrice harmonique, comparée aux rapprochements énergétiques des niveaux spectroscopiques dans cette région d'excitation. Cependant, cette expérience nous a permis de vérifier la faisabilité d'expériences pompe-sonde avec notre nouveau dispositif expérimental. D'autre part, cette expérience avait pour intérêt principal de pouvoir comparer dans les mêmes conditions expérimentales un système relativement simple et bien connu avec la molécule d'acétylène. Ainsi, lors de notre dernière campagne expérimentale concernant la molécule d'acétylène, nous avons observé des dynamiques du même type, que nous avons pu interpréter et comparer aux mesures réalisées dans l'argon en tant que système référence. Nous détaillons ces dynamiques dans la seconde partie de la section s'intéressant à la photodissociation de la molécule d'acétylène autour de 9,3 eV.

5.2 Photodissociation de la molécule d'acétylène autour de 9.3 eV

Nous avons cherché durant la fin de ces travaux de thèse à mettre en œuvre l'approche de *spectroscopie EUV femtoseconde* sur un système moléculaire présentant un intérêt scientifique sans poser trop de contraintes expérimentales. L'acétylène nous a semblé un bon candidat en raison des dynamiques de dissociations ayant lieu dans l'ultraviolet lointain, ainsi que de ses nombreuses bandes d'absorption, présentant des sections efficaces d'absorption très importantes (plusieurs centaines de Mb [Suto 84]). Aussi, la molécule d'acétylène possède l'avantage d'avoir une bande d'absorption autour de 9,3 eV, facilement atteignable par une transition à trois photons à 400 nm, ou encore l'harmonique 3 générée à 400 nm. D'autre part, l'acétylène peut être utilisé sous forme gazeuse à des pressions montant jusqu'à la dizaine de bars, ce qui est compatible avec nos systèmes de jets moléculaires (vanne *Even-Lavie* entre autres). Enfin, l'acétylène n'est pas une molécule corrosive et ne présente pas de danger particulier pour la santé. Ces différents atouts sont à l'origine de notre choix concernant l'étude de cette molécule, à travers sa photodissociation autour de 9,3 eV.

5.2.1 Introduction

La molécule d'acétylène ($\text{H-C}\equiv\text{C-H}$) est une molécule étudiée depuis longtemps (près d'un siècle maintenant) dans un but fondamental, mais également en raison de ses propriétés réactives en ce qui concerne la chimie de combustion [Kern 91]. En effet, présent sous forme gazeuse à température ordinaire et pression atmosphérique, l'acétylène est un excellent combustible, et sa composition chimique relativement simple (hydrocarbure dont la chaîne carbonée est composée uniquement de 2 atomes) en fait un candidat d'intérêt majeur en chimie de la combustion. C'est une des raisons pour laquelle l'acétylène est utilisé de manière courante dans les ateliers de mécanique comme combustible pour réaliser des soudures. D'autre part, la molécule d'acétylène possède également un intérêt dans la photochimie interstellaire en raison de son abondance importante et des réactions de photodissociation prenant place.

Enfin, malgré sa composition relativement simple, la molécule d'acétylène possède une spectroscopie abondante, notamment dans le domaine des UV et du VUV. Au niveau de sa géométrie, son nombre de degrés de liberté de vibration s'élève à 7, entraînant de nombreux modes vibratoires et plusieurs types de géométries [Herman 81]. Ces différents aspects ont beaucoup motivé la communauté scientifique de spectroscopie moléculaire, et de nombreuses études ont été entreprises, afin de comprendre plus en détails la spectroscopie de la molécule.

5.2.2 Notions de base concernant la spectroscopie de la molécule

La molécule d'acétylène est une molécule linéaire dans son état fondamental ($\tilde{X}^1\Sigma_g^+$), et appartenant au groupe de symétrie $D_{\infty h}$ (ce qui signifie qu'elle possède en plus de sa linéarité un centre d'inversion). Les deux atomes de carbone centraux sont reliés par une

triple liaison. Lorsque la molécule est dans son état fondamental, les 14 électrons qu'elle comprend sont répartis de la manière suivante :

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^0 \quad (5.2)$$

Les deux premières orbitales en 1σ renferment les électrons de cœur de la molécule. Les deux orbitales suivantes en 2σ interviennent dans les liaisons $C - H$. La triple liaison $C \equiv C$ est formée par les trois dernières orbitales occupées : $3\sigma_g$ et $1\pi_u$, qui définissent la dernière sous-couche occupée. Plus d'informations concernant la structure électronique de l'acétylène peuvent être trouvées dans la référence [Jerosimić 03].

Lorsque la molécule est soumise à une excitation extérieure, les électrons de valence (électrons des orbitales $3\sigma_g$ à $1\pi_u$) sont promus vers les premiers états excités de la molécule, en venant occuper l'orbitale $1\pi_g$. La molécule relaxe alors à travers ses différents degrés de liberté. Durant cette relaxation, la molécule peut changer de géométrie, en passant d'une géométrie linéaire $D_{\infty h}$ à des géométries planes de types C_{2h} (appelée aussi *Trans* : atomes d'hydrogène de part et d'autre de l'axe porté par la triple liaison) ou C_{2v} (appelée aussi *Cis* : les deux atomes d'hydrogène sont du même côté). La figure 5.9 représente les différents modes de vibration de la molécule dans les trois types de géométries ($D_{\infty h}$, C_{2h} et C_{2v}). Les modes de vibration sont identifiés par la notation suivante : $\nu_{n_i}^{n_f}$, où ν représente le mode de vibration pour une transition ayant eu lieu depuis l'état initial i vers l'état d'arrivée f , et n_i et n_f représentent le nombre de quanta excités dans ce mode pour chacun des états mis en jeu lors de la transition [Herman 81]. Ces notations sont régulièrement utilisées par les auteurs pour spécifier l'excitation.

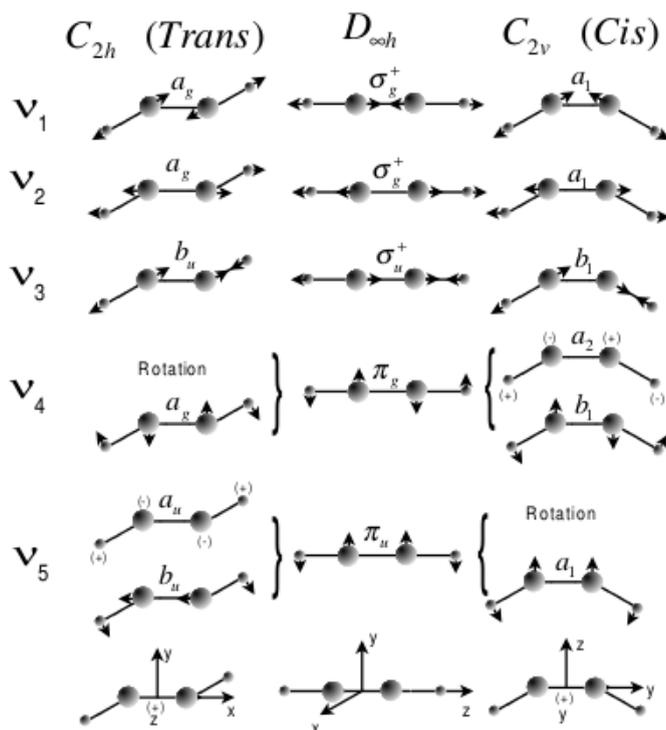
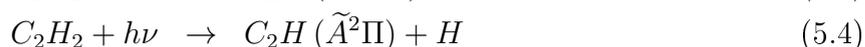
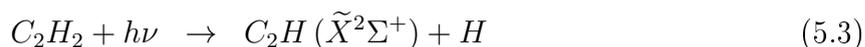


FIGURE 5.9 – Représentation selon [Herman 81] des modes vibrationnels de la molécule de C_2H_2 , dans ses trois géométries (linéaire, *trans* et *cis*).

5.2.3 Situation du problème

La photoabsorption de la molécule d'acétylène commence à partir de 240 nm, où l'excitation se fait vers le premier état excité \tilde{A}^1A_u . Différentes études ont révélé la présence de nombreuses bandes de photoabsorption, s'étalant de 240 nm (5,17 eV) à la limite d'ionisation, située à 108,8 nm (11,4 eV) [Van Craen 85, Suto 84, Blanchet 03]. L'excitation à travers les premières bandes mène généralement à une géométrie d'équilibre *trans* ou *cis*, alors que l'excitation à travers les bandes plus élevées en énergie (excitation vers un état de Rydberg) a tendance à impliquer une géométrie linéaire². Un certain nombre d'études ont montré que plusieurs canaux de dissociation pouvaient être ouverts suite à une excitation à travers ces différentes bandes d'absorption [Okabe 75, Mordaunt 94, Löffler 96] :



Parmi ces différents canaux, il a été prouvé que le canal (5.3) était le processus prédominant lorsque l'excitation avait lieu à travers les premières bandes d'absorption (comprises entre 240 nm et 190 nm) [Wodtke 85]. Pour une excitation plus élevée en énergie, il a été observé que la probabilité de dissociation via le canal (5.4) augmentait.

Cependant, en dépit de toutes ces études, certains processus au niveau des voies de réaction restent encore incertains, en particulier dans les régions spectrales du VUV, en raison de la technicité exigée pour produire des photons dans ce domaine. Il est possible de contourner ce problème en réalisant une excitation multiphotonique en passant par des états résonants (technique REMPI). Ce type d'approche a montré son succès en ce qui concerne la spectroscopie d'états vibrationnels [Blanchet 03], mais reste difficile dès lors que l'on envisage des études dynamiques femtosecondes de type pompe-sonde. En effet, les nombreuses résonances rencontrées peuvent être source de complications lorsque les photons sonde rentrent en résonance avec un processus d'étape pompe ou vice et versa. Les sources accordables en longueur d'onde (type NOPA par exemple) peuvent permettre de remédier au problème en choisissant une énergie de photon telle que cette dernière ou un multiple de celle-ci ne tombe pas en résonance avec une bande d'absorption. Cependant, cette technique trouve encore ses limitations dans le sens où les sources accordables en longueur d'onde sont généralement peu intenses, si bien que l'excitation multiphotonique (non résonante cette fois-ci) devient difficile.

Aujourd'hui, les techniques permettant de produire de la lumière cohérente dans le domaine du VUV commencent à devenir plus accessibles, qu'il s'agisse de génération d'harmoniques d'ordres élevés, de mélange d'ondes dans des gaz rares, ou encore de larges

2. Une excitation vers un état de Rydberg se traduit par la promotion d'un électron de valence vers une orbitale moléculaire non-liante hautement excitée. On considère alors que l'électron n'est soumis qu'au potentiel coulombien du cœur ionique. La géométrie de la molécule excitée se rapproche donc souvent de celle de l'ion. La géométrie d'équilibre de l'ion $C_2H_2^+$ est linéaire, ce qui entraîne donc une géométrie similaire pour celle de la molécule hautement excitée.

installations de type synchrotrons ou lasers à électrons libres. Aussi, certaines expériences concernant une excitation de l'acétylène dans le domaine du VUV ont été menées, et ont permis d'étudier plus en détails ces différentes voies de réaction [Löffler 96, Zhang 10, Mordaunt 98]. Löffler *et al* réalisent la mesure des durées de dissociations des deux premiers canaux pour plusieurs états d'excitation vibrationnelle, à partir d'une excitation VUV. Leur technique se base sur une excitation à différentes longueurs d'onde entre 121 et 132 nm (production du rayonnement par mélange à quatre ondes dans une cellule de krypton) et sur une détection des fragments H de dissociation par ionisation VUV/UV. En utilisant une technique similaire, Zhang *et al* complètent ces études en mesurant les distributions d'énergie de translation des fragments H pour deux énergies d'excitation différentes (148,3 et 151,8 nm) et des directions orthogonales de polarisation, leur permettant de remonter au paramètre d'anisotropie β [Zhang 10]. Les valeurs obtenues concernant ce paramètre pour les deux excitations réalisées témoignent alors de processus dynamiques se déroulant à des échelles de temps différentes.

Dans le domaine temporel, Zamith *et al* ont réalisé des études pompe-sonde VUV-UV [Zamith 03]. L'excitation est effectuée à un photon, dans une région comprise entre 134 et 131 nm, dans laquelle se situe le super-complexe de Rydberg $3d - 4s$. Cette région d'excitation est constituée de plusieurs bandes d'absorption dont certaines sont connectées à des états évoluant vers la dissociation (cf figure 5.10 et 5.11) [Perić 84, Laruelle 09]. On parle alors d'états prédissociatifs. Ils utilisent pour cela des photons produits par génération d'harmoniques d'ordres élevés à partir d'une longueur d'onde fondamentale de 400 nm. Ainsi, la troisième harmonique du 400 nm est directement résonante avec les états considérés. L'évolution du système est alors sondée par ionisation de la molécule, à l'aide d'une

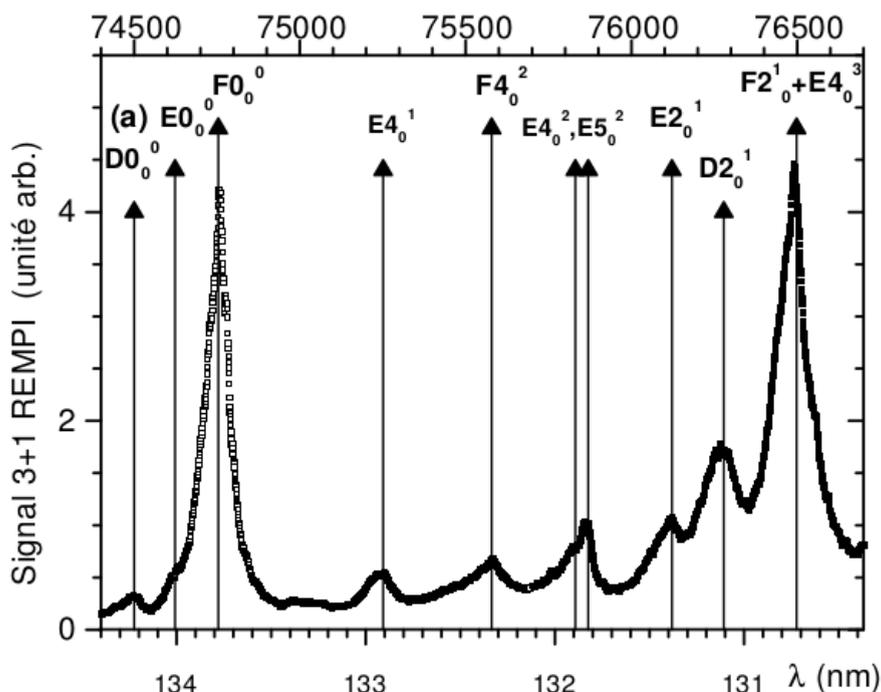


FIGURE 5.10 – Spectre REMPI 3+1 obtenu dans C_2H_2 par Blanchet *et al* [Blanchet 03]

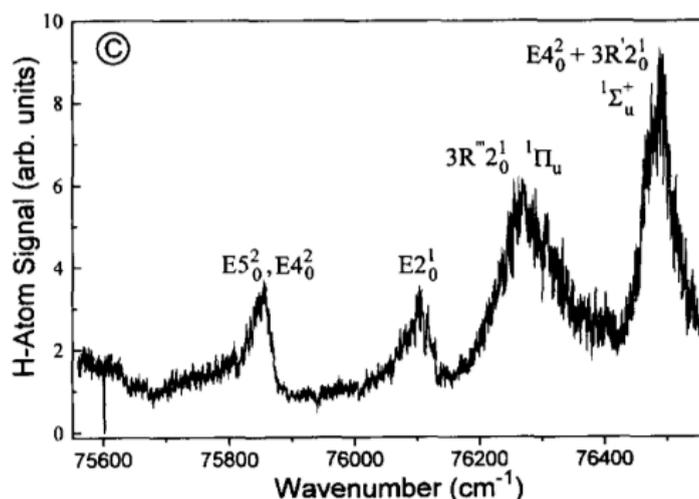


FIGURE 5.11 – Spectre du fragment atomique H, issu de la dissociation à un photon VUV de l'acétylène sur un domaine d'énergies s'étalant de 75600 cm^{-1} (9.37 eV) à 76600 cm^{-1} (9.50 eV). (Figure extraite de [Löffler 96].)

deuxième impulsion, centrée également autour de 400 nm. Un spectromètre analyseur de photoélectrons hémisphérique permet de mesurer de manière simultanée les photoélectrons issus de l'ionisation. La détection simultanée du taux d'ionisation ainsi que des photoélectrons leur permet alors de suivre, pour les différents états mis en jeu, la dissociation de la molécule au cours du temps de réaction. Toutefois, la dynamique est sondée uniquement à travers l'ionisation de la molécule parent. Or, il serait intéressant de pouvoir aussi sonder la dynamique à travers les fragments de la réaction, en venant ioniser directement les fragments H ou C_2H . Cela permettrait de résoudre temporellement les distributions énergétiques des différents fragments, et de remonter par là même à l'état d'excitation de ces derniers.

5.2.4 Principe et but expérimentaux

Nous proposons de compléter ces études d'excitation au niveau du complexe $3d-4s$ par une détection résolue en temps des fragments de dissociation. A la différence des études de Zamith *et al* où l'excitation est réalisée dans le VUV à l'aide de la génération d'harmoniques d'ordres élevés, nous utilisons cette dernière pour ioniser les fragments de la réaction. Ne disposant que d'une seule source harmonique, nous réalisons l'excitation à l'aide d'une transition à trois photons à 400 nm. Nous nous concentrons dans un premier temps sur l'excitation à travers la bande $\tilde{F}0_0^0$, située à 133.8 nm, et qui possède l'avantage d'être intense tout en restant relativement espacée des autres bandes, ce qui permet une excitation aisée, avec l'assurance de n'exciter qu'un état à la fois (cf figure 5.10). Avec une telle longueur d'onde, l'excitation se fait alors à partir de trois photons, dont le spectre doit être centré autour de 401.4 nm, ce qui est tout à fait réalisable expérimentalement. D'après les travaux de Blanchet *et al*, cette bande possède une largeur spectrale à mi-hauteur d'environ 0.15 nm, correspondant à une durée de vie de l'état de 90 fs en supposant une bande spectrale homogène, ce qui est à portée de notre résolution temporelle. Comme l'indique la nomenclature 0_0^0 concernant cette bande, aucun quantum de vibration n'est excité lorsque

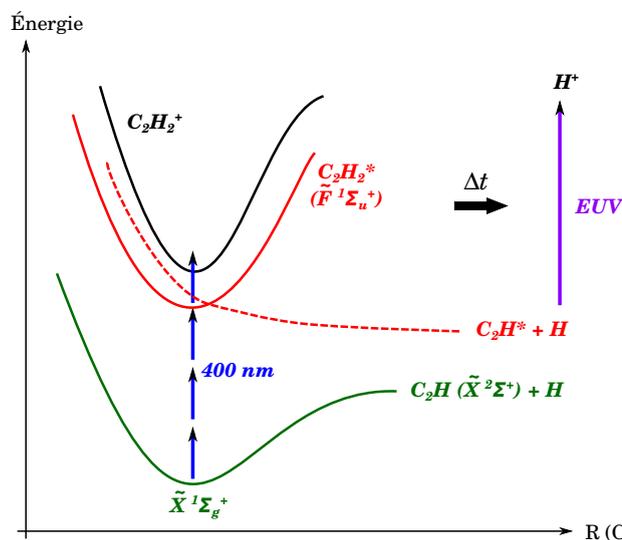


FIGURE 5.12 – Schéma d'excitation à trois photons à 400 nm depuis l'état fondamental $\tilde{X}^1\Sigma_u^+$ de la molécule de C_2H_2 vers l'état $\tilde{F}^1\Sigma_u^+$. L'état dissociatif couplant l'état $\tilde{F}^1\Sigma_u^+$ est représenté en pointillés rouges.

l'on peuple cette dernière, ce qui signifie que la durée de vie limitée à une centaine de femtosecondes ne s'explique que par une évolution vers un processus de dissociation. De plus, l'état \tilde{F} auquel appartient cette bande est un état liant, de symétrie $^1\Sigma_u^+$ (symétrie correspondant à une géométrie d'équilibre linéaire $D_{\infty h}$). La dissociation se fait donc par couplage avec une autre surface de potentiel.

Considérant les travaux antérieurs et mentionnés dans les paragraphes précédents, le schéma d'excitation à travers les courbes de potentiel d'intérêt peut être représenté comme sur la figure 5.12. Les énergies des états y sont représentées qualitativement en fonction de la distance interatomique R reliant l'atome d'hydrogène au radical C_2H . La courbe de potentiel relative à l'état fondamental a été représentée en vert, et celle correspondant à l'état liant $\tilde{F}^1\Sigma_u^+$ en rouge (état de Rydberg). La surface propre à l'état dissociatif couplant l'état $\tilde{F}^1\Sigma_u^+$ est représentée en pointillés rouges.

Le principe expérimental repose alors sur des études pompe-sonde UV-VUV, où après excitation à trois photons à travers la bande $\tilde{F}0_0^0$, la molécule évolue vers la dissociation. Les fragments de dissociation sont ensuite ionisés un instant plus tard par les harmoniques générées. Les ions/électrons sont alors détectés à l'aide du spectromètre VMI. En venant mesurer pour différents délais pompe-sonde les fragments de dissociation (ou les électrons), nous serons donc en mesure de remonter aux différentes voies de réaction et d'effectuer pour chacune de celles-ci un bilan d'énergie résolu en temps au niveau des fragments de dissociation.

5.2.5 Étude expérimentale

La réalisation expérimentale s'est déroulée en deux phases principales, en ce qui concerne le procédé de génération du faisceau harmonique. L'expérience demandant l'ionisation des fragments H (I_p de 13,6 eV) et C_2H (I_p de 11,5 eV), aucune contrainte n'est néces-

saire en ce qui concerne l'accordabilité de la source harmonique, mis à part des énergies de photons supérieures aux potentiels d'ionisation des deux fragments. Aussi, dans une première phase, nous avons généré les harmoniques de la manière la plus simple pour nous, autrement dit en utilisant comme longueur d'onde fondamentale celle du laser en entrée de salle : 800 nm. Après optimisation, cela nous permet d'obtenir en zone de génération un flux total de photons de 7.10^8 photons par impulsion (fréquence de répétition de 1 kHz), soit 10^7 à 10^8 photons par harmonique du plateau. Nous perdons ensuite un facteur 3 en ce qui concerne le nombre de photons réellement utilisables pour ioniser les espèces d'intérêt. Un des avantages pour l'expérience concernant une génération d'harmoniques à partir du 800 nm se situe également au niveau du spectre harmonique, sachant qu'aucune harmonique ne tombe en résonance avec l'état $\tilde{F}^1\Sigma_u^+$, ce qui permet de ne pas perturber l'étape pompe.

Cette expérience s'est révélée plus difficile que prévu et nous avons décidé dans un second temps de modifier le dispositif de génération d'harmoniques en venant générer non plus à 800 nm mais à 400 nm. Le gros avantage d'un tel dispositif se situe dans le fait qu'au temps zéro de la dynamique, le spectre de photoélectrons issus de l'ionisation de la molécule parent (C_2H_2) est constitué non seulement des pics de photoabsorption harmoniques, mais aussi de *pics satellites* (*side-bands*). La présence de ces pics satellites atteste d'un bon recouvrement spatial et temporel entre le faisceau harmonique et le faisceau à 400 nm. En revanche, notons que la troisième harmonique du 400 nm est résonante avec l'état $\tilde{F}^1\Sigma_u^+$, ce qui signifie que deux schémas d'excitation sont maintenant possibles.

Étude des spectres de masses

Dans un premier temps, nous avons cherché à observer la signature de la dissociation sur les spectres de masses. Pour commencer, nous avons travaillé avec un gaz d'acétylène non dilué, en injectant 14 bars d'acétylène pur en amont de vanne pulsée. La première phase du travail consiste à repérer les espèces ionisées par les différents faisceaux, avec et sans génération d'harmoniques (800 nm, VUV et 400 nm). La figure 5.13 montre différents spectres obtenus avec injection de gaz, dans une situation où un seul des deux faisceaux est présent. Le spectre obtenu à 400 nm montre un seul pic intense à $3.0085 \pm 5.10^{-4} \mu s$. Ce pic disparaît lorsque l'on coupe le jet moléculaire. En utilisant l'équation (4.7), déterminée dans le chapitre 4, on obtient avec la tension de répulsion utilisée (ici 5500 V) une masse de 25.8 *uma*, ce qui est quasiment égal à la masse théorique de l'acétylène (26 *uma*). Le pic observé est donc lié à l'ionisation de l'acétylène. Si l'on s'intéresse maintenant au spectre obtenu en présence de rayonnement harmonique, on observe en plus du pic de $C_2H_2^+$, deux autres contributions pour des temps relativement inférieurs : un pic environ quatre fois moins intense à 2.957 μs , et un très léger pic à 2.897 μs . Le calcul des masses pour ces deux pics donne des valeurs respectives de 25.0 et 24.0 *uma*, ce qui correspond aux espèces C_2H^+ et C_2^+ , en provenance de l'ionisation dissociative EUV de la molécule d'acétylène. On observe ensuite quelques pics d'importance mineure pouvant être attribués aux espèces H^+ , CH^+ , H_2O^+ et Ar^+ . La trace d'acquisition sauvée ne nous permet pas d'identifier des espèces de masses supérieures à 56 *uma*.

Nous nous sommes également intéressés aux spectres obtenus avec le 800 nm de génération transmis à travers notre dispositif de focalisation harmonique (80 μJ). Dans un tel

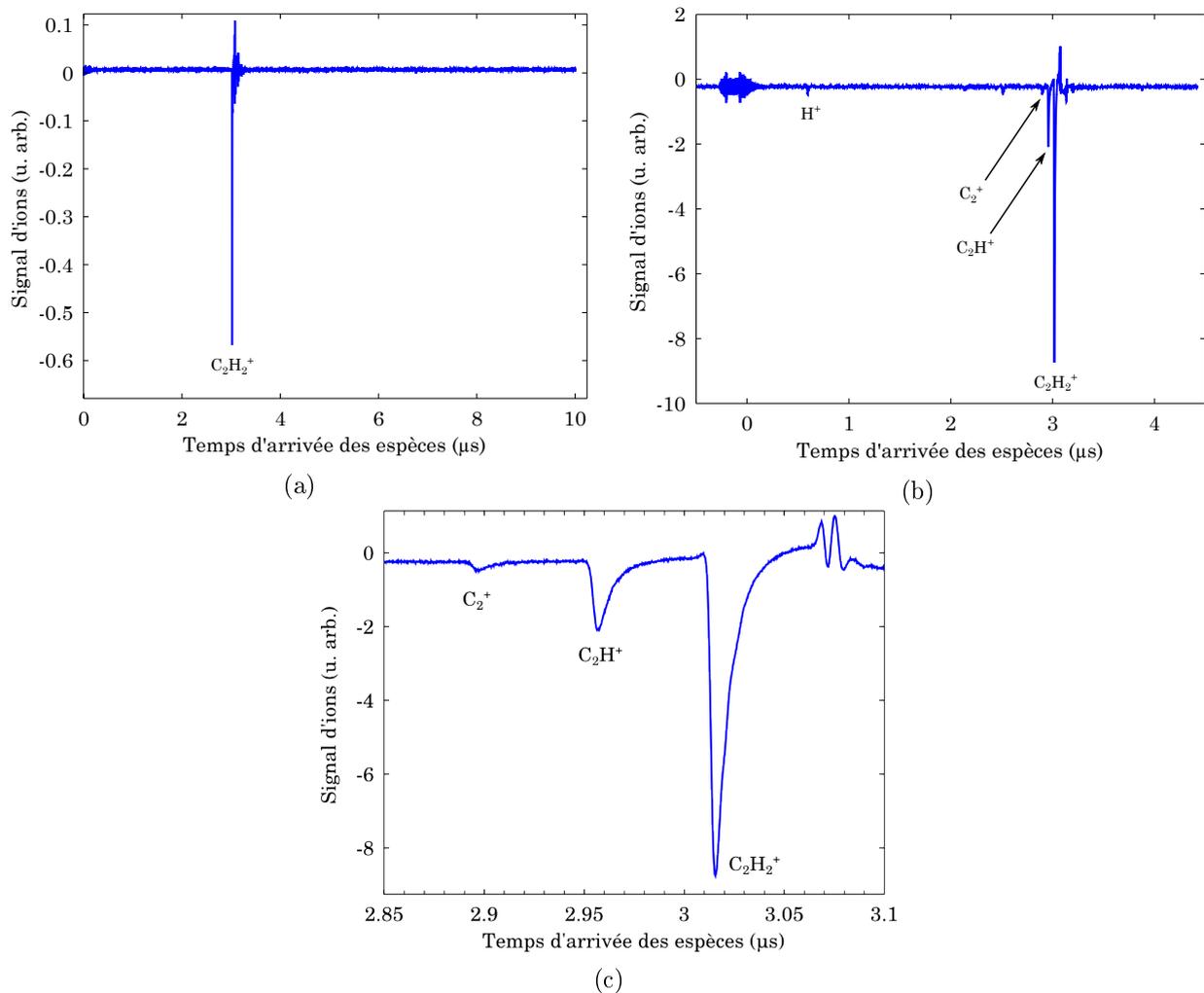


FIGURE 5.13 – Spectres de masses obtenus par ionisation du jet moléculaire d'acétylène avec le 400 nm seul (a) ou le faisceau harmonique seul (b) et (c).

cas, aucun gaz n'est injecté dans la cellule de génération et seul le 800 nm est présent. On remarque que les spectres de masses obtenus présentent deux pics de masses : celui lié à l'ionisation de l'acétylène, autour de 3 μs , et un second à 4.493 μs , correspondant à une masse de 57.6 *uma*. Cette masse est aussi en provenance du jet moléculaire puisque le pic disparaît quand on stoppe la vanne pulsée. Cette masse s'approche de celle de l'acétone (58 *uma*). En recalculant le facteur de calibration de l'équation (4.7) à partir des temps obtenus pour les pics assignés du spectre de masse EUV³, on obtient une nouvelle valeur de masse égale à 58.0 *uma*, qui correspond exactement à la masse de l'acétone. Il est à noter que l'acétylène est stocké dans les bouteilles sous pression avec de l'acétone, afin de stabiliser la molécule. Cependant, nous avons utilisé de l'acétylène de qualité spectroscopique dont l'impureté principale est H_2S présent à moins de 1 %.

Par ailleurs, on remarque sur les images de détection d'ions la présence de plusieurs

3. Cette valeur peut être légèrement différente d'une situation à l'autre, en fonction de la position relative du foyer laser par rapport à l'électrode de répulsion.

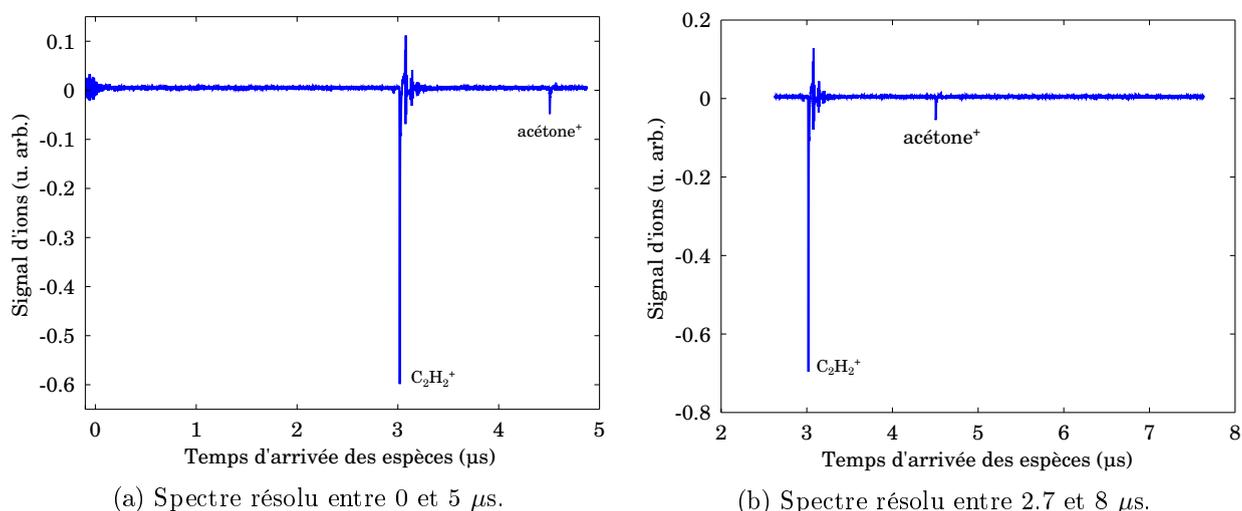


FIGURE 5.14 – Spectres de masses obtenus avec le 800 nm seul par ionisation du jet moléculaire d’acétylène. Les spectres montrent la présence de deux contributions, sur une échelle de temps de 0 à 8 μs (masses de 0 à 180 uma : l’ion acétylène et probablement l’ion lié à l’acétone. Acquisition moyennée sur 150 tirs lasers avec 5.5 kV appliqués à l’électrode de répulsion et 4.17 kV à l’électrode d’extraction.

spots, décalés verticalement dans la direction de propagation du jet moléculaire (cf figure 5.15). Ces spots s’expliquent par des espèces de masses différentes contenues dans le jet moléculaire, et se propageant à la vitesse du gaz porteur. En raison de leur masse différente, l’énergie cinétique de ces dernières n’est pas la même, ce qui se retrouve sur les images de détection. Avec le 800 nm seul, on observe deux spots principaux, correspondant aux deux pics identifiés sur les spectres de masses, ainsi que d’autres spots, d’intensité bien plus faible. Nous avons envisagé l’éventualité que ces différentes espèces observées soient liées à la présence d’agrégats, d’autant plus que la masse du dimère d’acétylène $(C_2H_2)_2$ (52 uma) n’est pas si éloignée de celle du pic observé à 4.493 μs . Aussi, nous avons vérifié comment variait le rapport relatif entre le pic principal de $C_2H_2^+$ et ce second pic, lorsque l’on chauffait la buse à 170°C. Nous n’avons pas observé de modifications significatives au niveau de ce rapport (S_{pic_2}/S_{pic_1}), qui devient plus important lorsque l’on chauffe la buse (0.46 au lieu de 0.36).

Nous avons ensuite réalisé une dilution en phase gazeuse de l’acétylène avec du néon, afin d’éviter la formation d’agrégats. Nous avons alors étudié l’évolution du rapport entre les deux pics en fonction de la proportion d’acétylène dans le mélange (15 %, 6.5 % et 4 %). La figure 5.16 montre les spectres de masses obtenus à 800 nm dans ces trois situations. On y observe que l’amplitude relative du second pic n’est en aucun cas liée à la proportion d’acétylène dans le mélange, puisque les deux mélanges à 15 et 4 % donnent des résultats similaires. Pour le mélange intermédiaire, l’amplitude relative du second pic est légèrement inférieure, ce qui s’explique peut-être par la statistique d’acquisition qui était plus importante pour cette trace (trace moyennée sur 10000 tirs lasers au lieu de 150). D’autre part, si l’on compare ces trois spectres de masses à ceux obtenus avec de l’acétylène pur, on remarque que cette seconde espèce est nettement plus présente dans le cas d’une dilution, ce qui laisse penser que cette contribution n’est pas liée aux dimères d’acétylène. Notons que les acquisitions concernant la dilution ont été effectuées un autre jour.

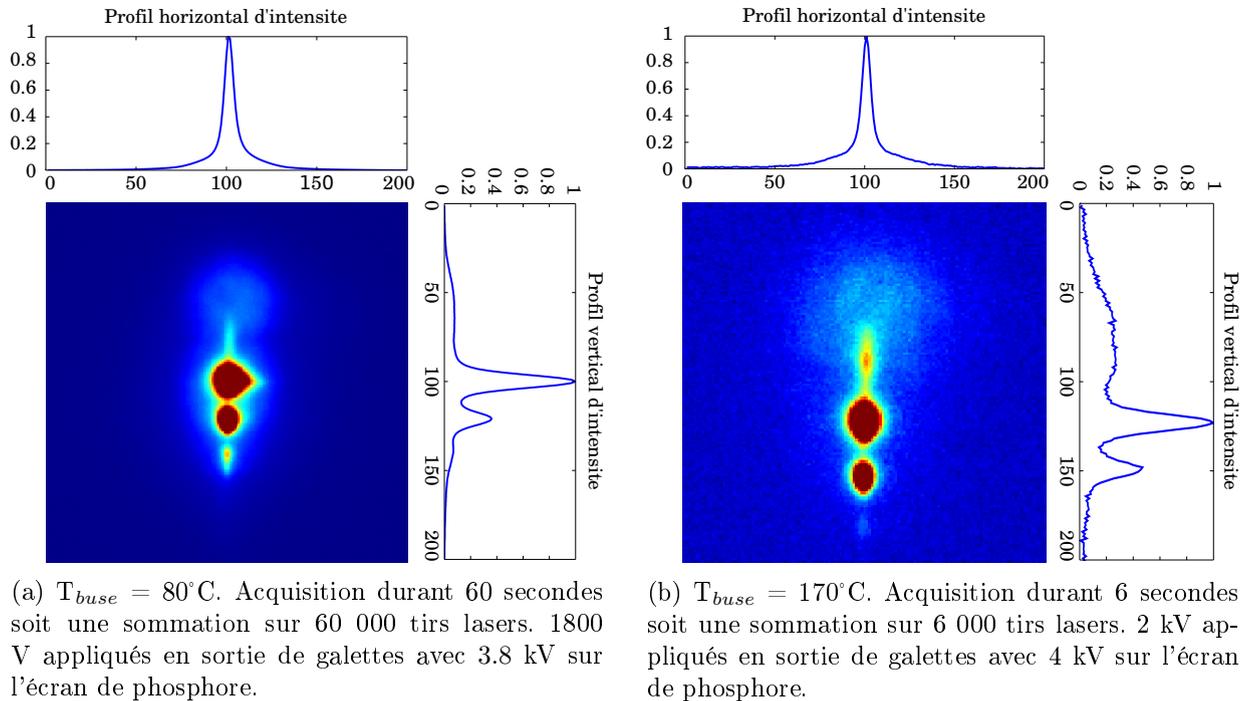


FIGURE 5.15 – Comparaison entre des images d'ions obtenues pour deux températures différentes de buse. On observe plusieurs spots correspondant à différentes espèces contenues dans le jet. On remarque que la contribution du spot principal est plus forte dans le cas où la buse est chauffée seulement à 80°C . Le signal plus bruité sur la seconde image s'explique par la statistique d'acquisition moins élevée. Images zoomées sur la partie centrale du détecteur. La dimension de la zone imagée par la caméra correspond sur le détecteur à un carré de 12 mm de côté.

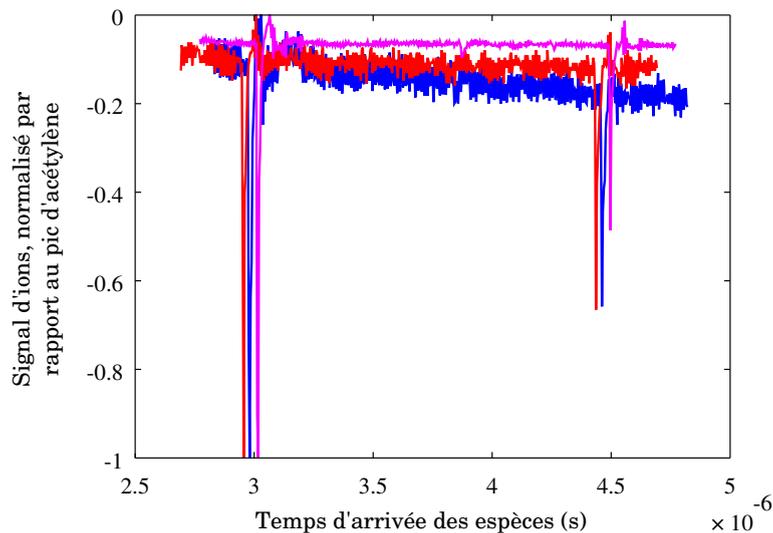


FIGURE 5.16 – Comparaison entre spectres de masses obtenus à 800 nm par ionisation de différents mélanges en pourcentage acétylène/néon. Rouge : 15 %, magenta : 6.5 %, bleu : 4 %. Les spectres ont légèrement été décalés en temps afin de visualiser plus facilement les différents pics.

Étude dynamique des signaux d'ionisation

Maintenant que nous avons identifié les différentes contributions aux spectres de masses, nous avons étudié de manière dynamique les signaux d'ionisation. Nous avons dans un premier temps vérifié que nous étions bien sensibles au recouvrement temporel entre les deux impulsions, en observant le signal d'ionisation de l'acétylène en fonction du délai pompe-sonde, entre impulsion à 800 nm et impulsion à 400 nm (la génération d'harmoniques n'ayant pas lieu). En effet, lorsque les impulsions pompe et sonde sont synchronisées, l'ionisation est facilitée en faisant intervenir à la fois des photons à 400 nm et 800 nm. Si l'on considère que l'on se situe en régime perturbatif, l'acquisition du signal d'ions en fonction du délai pompe-sonde revient donc à une intercorrélation d'ordre n , n étant le nombre de photons nécessaires pour ioniser la molécule.

La figure 5.17a montre ce signal d'intercorrélacion, obtenu sur l'ion $C_2H_2^+$, en utilisant un mélange $C_2H_2/Néon$ de 25 % et un cristal BBO de $500 \mu m$ d'épaisseur pour générer le 400 nm. En effectuant un ajustement gaussien du signal d'intercorrélacion, on obtient une largeur à mi-hauteur de 69 ± 1 fs. On remarque que le signal pompe-sonde est parfaitement gaussien, ce qui indique que la dynamique ne fait pas, à priori, intervenir d'états intermédiaires de longue durée de vie. Afin d'être certain d'une telle affirmation, nous comparons ce signal pompe-sonde à un autre, obtenu dans de l'argon (cf figure 5.17b). On remarque que la dynamique d'intercorrélacion est plus rapide dans ce dernier cas (largeur à mi-hauteur de 45 fs, obtenue par ajustement gaussien). Ce résultat est en accord avec le fait que le processus d'ionisation de l'argon fait intervenir un plus grand nombre de photons que pour l'ionisation de l'acétylène, en raison de son potentiel d'ionisation plus élevé (15,76 eV contre 11,4 eV). La différence d'énergie entre les deux potentiels d'ionisation étant supérieure à l'énergie des photons à 800 nm ou 400 nm, le processus d'ionisation de l'argon fait intervenir une transition mettant en jeu au minimum 2 photons de plus que pour l'acétylène. Ainsi, la durée d'intercorrélacion dans l'argon est au minimum $\sqrt{2}$ fois plus courte que celle dans l'acétylène. En multipliant la durée d'intercorrélacion mesurée

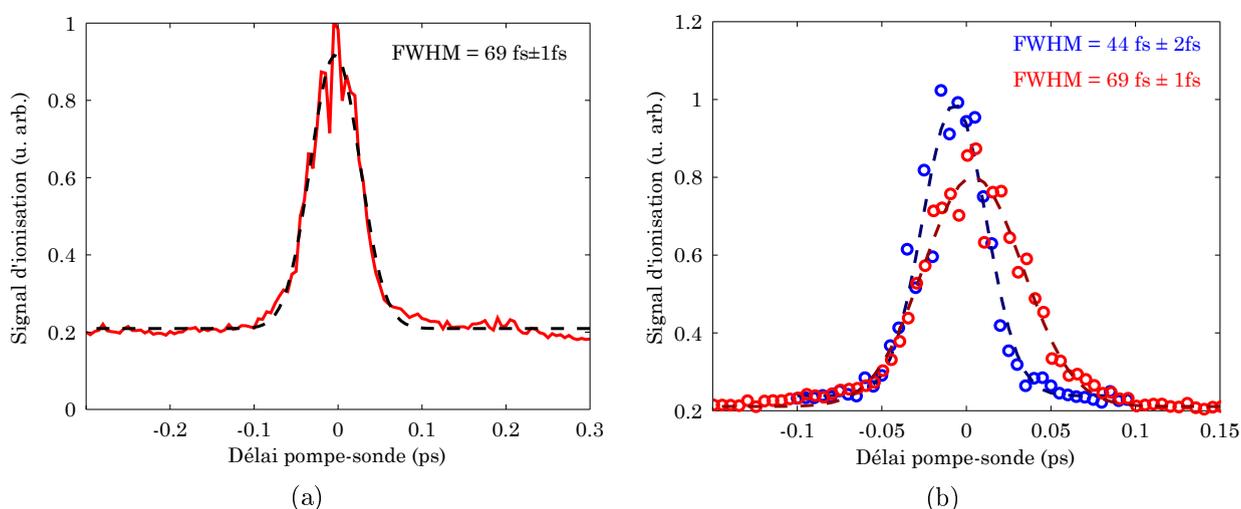


FIGURE 5.17 – Signaux d'intercorrélacion 400 nm-800 nm, obtenus par ionisation de l'acétylène (rouge) et de l'argon (bleu). Les ajustements gaussien sont représentés en pointillées.

dans l'argon par $\sqrt{2}$, on obtient une durée de 62 fs, ce qui se rapproche bien de la durée obtenue avec l'acétylène. Notons que nous avons cherché l'apparition de fragments H^+ sur la trace de temps de vol et que nous n'avons pas observé de modification de cette dernière au niveau du temps d'arrivée du fragment H^+ .

Ce premier type de dynamiques que nous venons de voir ne nous fournit pas d'informations sur la dissociation mais nous a permis de nous assurer d'un recouvrement spatio-temporel correct entre le bras à 400 nm et le bras à 800 nm. Nous avons alors cherché à observer la dissociation en utilisant cette fois-ci comme sonde le rayonnement harmonique. Les traces d'intercorrélation obtenues précédemment sur l'ion acétylène n'ont maintenant plus lieu, vu que le rayonnement harmonique est capable d'ioniser à lui tout seul l'acétylène. En revanche, si la dissociation a lieu, nous devrions voir apparaître des fragments H^+ et C_2H^+ et observer la quantité d'ions $C_2H_2^+$ diminuer au cours du temps. Aucun des trois aspects mentionnés n'a été observé. Nous avons alors tenté de travailler en imagerie d'ions plutôt qu'en trace d'ionisation, en cherchant sur les images une quelconque trace d'ions possédant une énergie non nulle. Nous avons pour cela utilisé une méthode de porte temporelle, en pulsant la tension d'amplification du détecteur, de façon à ne détecter que les ions de masse désirée. Cette technique permet d'utiliser des tensions d'amplifications relativement élevées, sans être saturé par le signal d'ionisation de l'ion parent ($C_2H_2^+$), ou être gêné par le bruit d'espèces parasites. Cependant, encore une fois, nous n'avons observé aucune dynamique notable. A noter que nous avons effectué l'expérience aussi bien sur de l'acétylène pur que sur des mélanges de dilutions variées. De même, diverses acquisitions ont été réalisées pour différentes énergies d'excitation pompe, en jouant soit sur le système polariseur/lame demi-onde, soit sur l'ouverture du diaphragme, de façon à maximiser le volume de recouvrement des foyers pompe-sonde. Enfin, nous avons aussi recherché une dynamique particulière au niveau des images de photoélectrons, mais cela s'est révélé là encore sans succès particulier.

Ces premières expériences n'ont montré aucune trace de dissociation, telle que nous l'attendions. Aussi, nous nous sommes interrogés sur les raisons pouvant être à l'origine du problème. En effet, cette absence de signature au niveau de la dissociation peut provenir de plusieurs sources différentes. Premièrement, on pourrait penser que l'excitation vers la bande menant à la dissociation ne se fait pas correctement, ou de manière trop faible. Nous avons cherché à corriger le problème en augmentant l'épaisseur du cristal doubleur 800 nm/400 nm. Ainsi, en augmentant l'épaisseur, nous augmentons l'efficacité de conversion, tout en réduisant la largeur spectrale des impulsions excitatrices à 400 nm. Cela permet alors de concentrer plus d'énergie dans la bande d'intérêt. Effectivement, la bande d'absorption \tilde{F}_0^0 possède une largeur spectrale de 0,15 nm, alors que celle de nos impulsions précédentes se situait autour de 7 nm. Une partie du spectre des impulsions, ne participait donc pas à l'excitation. Nous avons donc utilisé un cristal BBO (type 1) d'épaisseur de 2 mm. Ce cristal nous a permis d'obtenir une énergie de 42 μJ par impulsion, avec une largeur spectrale de 3 nm, ce qui nous donne une durée d'impulsion en limite de Fourier de 80 fs. Cette durée se situe à la limite de résolution temporelle, en ce qui concerne la durée de vie de l'état \tilde{F}_0^0 , mais nous permet tout de même de vérifier si le système dissocie.

Comme précédemment, nous avons procédé dans un premier temps à l'acquisition de

signaux d'ionisation 400 nm-800 nm, sans présence de rayonnement harmonique. Le signal d'intercorrélation correspondant au pic d'ionisation de l'acétylène est représenté figure 5.18. Ce signal d'intercorrélation présente une forte dissymétrie, pour les délais positifs (impulsion à 400 nm en retard par rapport à l'impulsion à 800 nm). En réalisant un ajustement gaussien sans prendre en compte cette dissymétrie, on obtient une largeur à mi-hauteur d'environ 85 fs, ce qui est en assez bon accord avec la durée correspondant à la limite de Fourier. En revanche, on peut se poser la question en ce qui concerne la bosse observée dans la trace d'intercorrélation pour des délais autour de 70 fs. En effet, cette dernière peut être due soit à une impulsion à 400 nm présentant un terme de phase non-linéaire d'ordre 3, soit à une signature d'une excitation à travers une bande d'absorption. Dans un tel cas, l'excitation aurait lieu pour une transition multiphotonique à 800 nm et non à 400 nm puisque cette dissymétrie se situe du côté des délais positifs. Une telle excitation demanderait de faire intervenir un grand nombre de photons infrarouges dans la transition (6 photons), ce qui semble peu probable étant donné l'intensité infrarouge au foyer (80 μ J focalisés avec une lentille de 50 cm de focale). En revanche, il ne serait pas étonnant vu l'épaisseur du cristal de BBO de réaliser un élargissement temporel de l'impulsion par auto-modulation de phase.

Nous avons ensuite, comme précédemment pour le cristal moins épais, recherché la signature de la dissociation en utilisant le rayonnement harmonique en tant qu'impulsion sonde. Encore une fois, nous n'avons pas observé d'événements synonymes de dissociation, que ce soit sur les traces d'ionisation, ou sur les images d'ions/électrons. Cela pose alors la question, dans l'hypothèse où la dissociation a réellement lieu, de la faisabilité de l'expérience. Le problème provient-il d'une difficulté d'excitation, ou d'un souci de détection, en ce qui concerne le flux de photons harmoniques ? En effet, l'expérience requiert de sonder des fragments de dissociation, qui sont forcément moins nombreux que la molécule parent. De plus les sections efficaces d'absorption des fragments ne sont pas aussi élevées que celle de la molécule d'acétylène (quelques Mbarns pour l'atome d'hydrogène), rendant l'ionisation encore plus difficile. Il est possible que notre flux harmonique soit insuffisant pour venir sonder de tels fragments, d'autant plus si leur densité dans la zone d'interaction

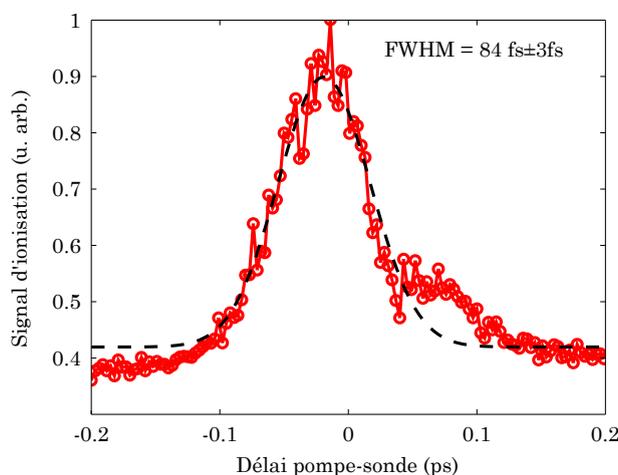


FIGURE 5.18 – Signal d'ionisation pompe-sonde 400 nm-800 nm de l'acétylène, dans une situation où le 400 nm est créé à l'aide d'un cristal de BBO de 2 mm d'épaisseur.

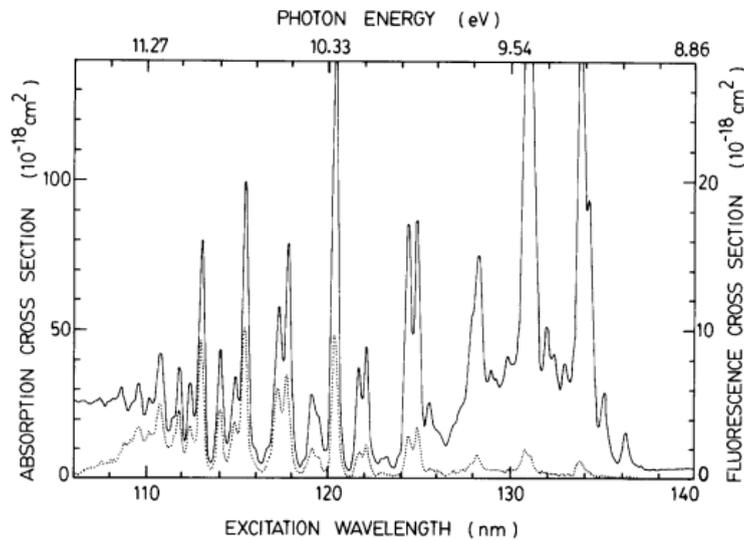
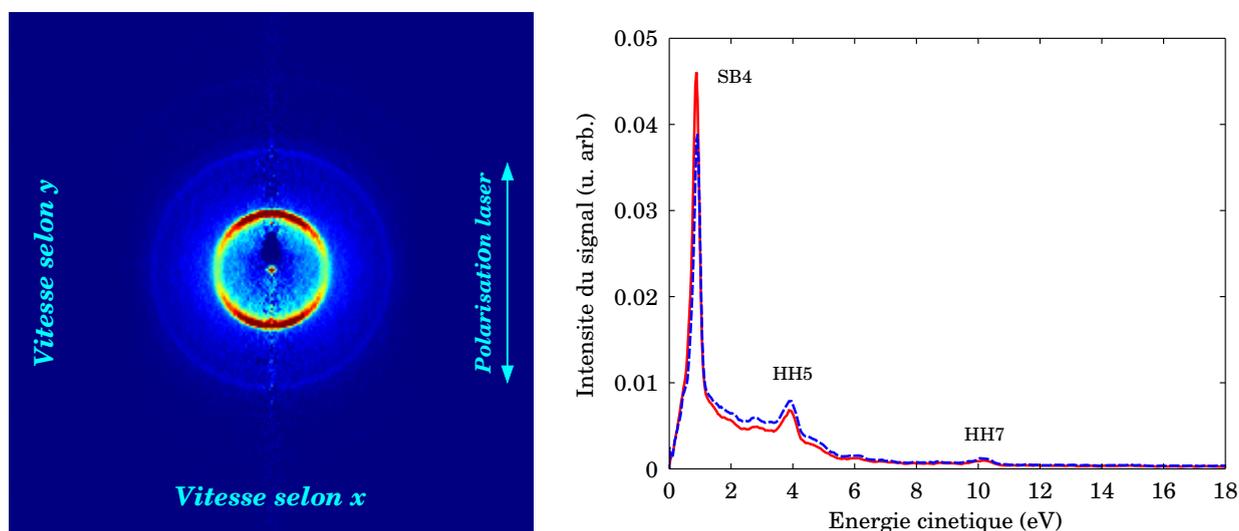


FIGURE 5.19 – Spectre de photoabsorption de l’acétylène, obtenu sur synchrotron par Suto *et al* (ligne continue). Le spectre de fluorescence du fragment C_2H^* produit par photodissociation de la molécule d’acétylène a également été mesuré (pointillés). On remarque que la fluorescence de C_2H^* est relativement faible pour les énergies d’excitation auxquelles nous nous intéressons.

est insuffisante. Enfin, est-il réellement possible durant l’étape de pompe de venir peupler l’état d’intérêt, sachant qu’il faut trois photons pour l’atteindre, et que l’ionisation a lieu dans la suite pour seulement un photon supplémentaire? Dans ce cas, est-il possible de laisser de la population dans l’état excité, sans venir dépeupler ce dernier par une transition à un photon vers l’ionisation? Enfin, à notre connaissance, la dissociation à travers cet état n’ayant jamais été observée, la relaxation suite à l’excitation se fait-elle réellement par dissociation et non par modes vibrationnels ou émission de photons? Or, comme le montrent des études réalisées sur synchrotron [Suto 84], la fluorescence des fragments C_2H^* suite à une excitation EUV de l’acétylène ne débute qu’à partir de 9,3 eV, et devient intense pour des énergies d’excitation plus élevées (cf figure 5.19). La fluorescence des fragments C_2H^* constitue une preuve de dissociation mais la réciproque n’est pas forcément vérifiée. Aussi, malgré une faible fluorescence de C_2H^* à 9,3 eV, il n’est pas exclu que la molécule dissocie en produisant des fragments C_2H sans énergie interne. Toutefois, ces études de fluorescence laissent perplexes quant à une dissociation efficace de la molécule suite à une excitation à travers la bande $\tilde{F}_0^0\dots$ Ces différentes considérations restent des questions ouvertes, auxquelles nous n’avons pas forcément la réponse pour le moment. Cependant, nous avons tout de même effectué une dernière expérience, en modifiant notre système de génération d’harmoniques, de façon à venir exciter la molécule d’acétylène non plus avec le 400 nm, mais avec une harmonique résonante à 9.2 eV. Le dispositif expérimental ainsi que les résultats sont décrits dans la section qui suit.

Utilisation de la génération d’harmoniques à 400 nm

Les expériences précédentes n’ayant donné aucun résultat concernant la dissociation de la molécule suite à l’excitation à 401.4 nm, nous avons entrepris d’apporter une modification au dispositif expérimental en venant générer les harmoniques à partir de 400 nm, comme



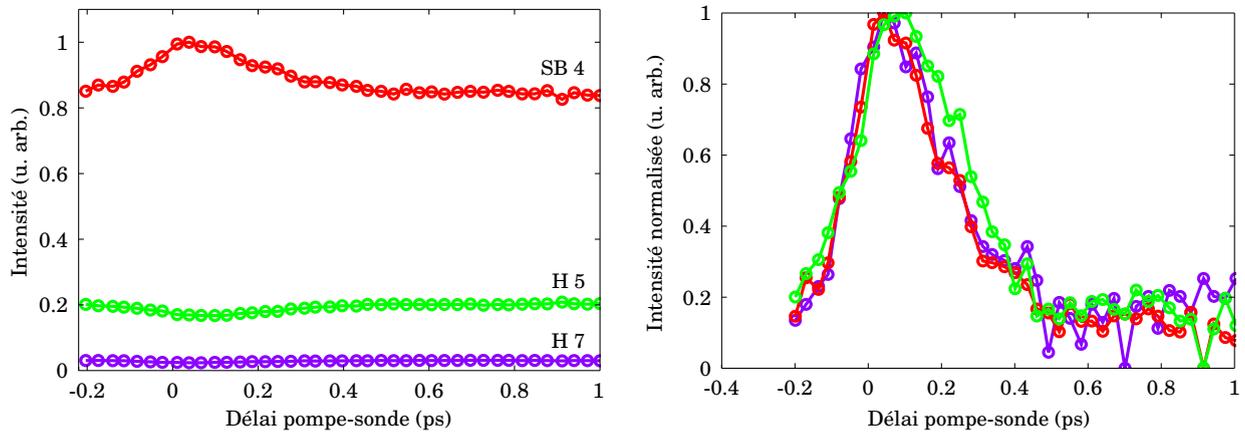
(a) Image après inversion d'Abel au recouvrement temporel entre rayonnement harmonique et rayonnement à 400 nm.

(b) Spectre résolu en énergie, après intégration sur 360° , au moment du recouvrement temporel entre harmoniques et 400 nm (courbe rouge) et en dehors du recouvrement temporel (courbe bleue).

FIGURE 5.20 – Spectres de photoélectrons obtenus par photoionisation harmonique-400 nm de l'acétylène.

discuté auparavant. L'intérêt majeur d'une génération à 400 nm pour notre expérience se situe au niveau de la certitude du recouvrement spatial et temporel entre les impulsions pompe et sonde. Après superposition spatiale des foyers, réalisée de manière similaire aux expériences avec génération à 800 nm (superposition des foyers à l'aide de la caméra plus techniques d'imagerie VMI), la synchronisation temporelle entre les deux impulsions est effectuée en recherchant les anneaux d'interférences entre le 400 nm de l'impulsion sonde et les reliquats de 400 nm de génération. Enfin, nous affinons ce recouvrement à partir des images de photoélectrons, obtenues en présence du rayonnement harmonique et du faisceau pompe à 400 nm, en maximisant le signal de *side-band*. La figure 5.20 montre une image de détection VMI au moment du recouvrement temporel optimisé, ainsi que le spectre de photoélectrons correspondant, après intégration angulaire sur 360° . Ce spectre est composé de trois composantes principales, correspondant respectivement au pic de *side-band* n°4 (absorption de l'harmonique 3 (ou 5) plus absorption (émission) d'un photon pompe à 400 nm), au pic de photoabsorption de l'harmonique 5, et au pic de photoabsorption de l'harmonique 7 (le pic de *side-band* n°6 étant confondu dans le bruit). Nous nous sommes assurés en nous écartant du délai de recouvrement temporel que le signal de *side-band* était bien dû à l'interaction du faisceau harmonique avec le faisceau pompe et non pas au signal ATI, résultant du 400 nm pompe. Ce dernier, bien présent mais d'amplitude plus faible contribue également au spectre de photoélectrons. On remarque que le pic à la position du *side-band* 4 est particulièrement intense comparé aux autres pics, ce qui s'explique probablement par la résonance à 9,3 eV de l'acétylène.

Le recouvrement spatio-temporel étant certain, nous avons alors étudié la dynamique pompe-sonde 400nm/harmoniques à partir d'acquisitions d'images de photoélectrons en fonction du délai pompe-sonde. Les résultats sont présentés figure 5.21. Nous regardons à chaque fois l'évolution temporelle des signaux de *side-band* et de photoabsorption har-



(a) Signaux normalisés par rapport au maximum du signal de *side-band* 4. On remarque que les variations d'amplitude des pics de photoabsorption harmonique sont négligeables à côté de celles observées sur le pic de *side-band* 4.

(b) Signaux après soustraction du fond et renormalisation par rapport à eux-mêmes. Les signaux correspondant à la photoabsorption harmonique sont représentés par rapport à leur complémentaire, de façon à pouvoir comparer leur dynamique avec celle du pic de *side-band* 4.

FIGURE 5.21 – Évolution en fonction du délai pompe-sonde des signaux de pics de photoélectrons correspondant au *side-band* 4 (rouge), à l'harmonique 5 (vert) ainsi qu'à l'harmonique 7 (violet).

monique. On s'attend normalement à observer, pour les pics de photoabsorption harmonique comme de *side-band*, un signal d'intercorrélation entre impulsions pompe et sonde. Or, on observe de manière similaire aux expériences d'excitation EUV-400 nm dans l'argon, une évolution du signal de *side-band* 4 qui se fait de manière asymétrique par rapport au temps du recouvrement (temps zéro). Cette asymétrie s'explique, comme pour le cas précédent de l'argon par l'excitation d'un état d'une certaine durée de vie. Or, il se trouve que l'harmonique 3 (centrée autour de 9,2 eV) est directement résonante avec le complexe d'états de Rydberg de l'acétylène autour de 9,3 eV. Nous nous retrouvons donc dans une situation où l'harmonique 3 joue le rôle de pompe à 9,3 eV et l'impulsion à 400 nm le rôle de sonde. En réalisant un ajustement numérique de l'évolution temporelle du signal de *side-band* 4 par la fonction 5.1 utilisée précédemment pour l'argon, nous devrions être capables de remonter à la durée de vie de cet état. A partir de cette durée de vie ainsi que du spectre harmonique, nous pourrions alors attribuer l'état excité.

La figure 5.22 montre l'évolution du signal de *side-band* 4, obtenue à partir de deux acquisitions réalisées dans les mêmes conditions, mais sur des intervalles différents de délais pompe-sonde. La partie commune aux deux acquisitions a été moyennée. Nous avons superposé sur la même figure l'évolution du signal de photoélectrons de l'argon, en provenance du *side-band* 8, et dont la dynamique peut être considérée comme une trace d'intercorrélation 400 nm-harmoniques 7 et 9. Cette trace a été obtenue dans des conditions similaires au niveau du rayonnement harmonique, et pour un spectre à 400 nm identique à celui utilisé pour l'acétylène. Un ajustement gaussien pour cette trace d'intercorrélation donne une durée d'environ 120 fs à mi-hauteur. On remarque que la trace comporte une légère dissymétrie autour des délais de 120 fs, ce qui confirme la présence d'un terme de phase d'ordre 3 dans l'impulsion à 400 nm. En réalisant un ajustement gaussien de cette trace

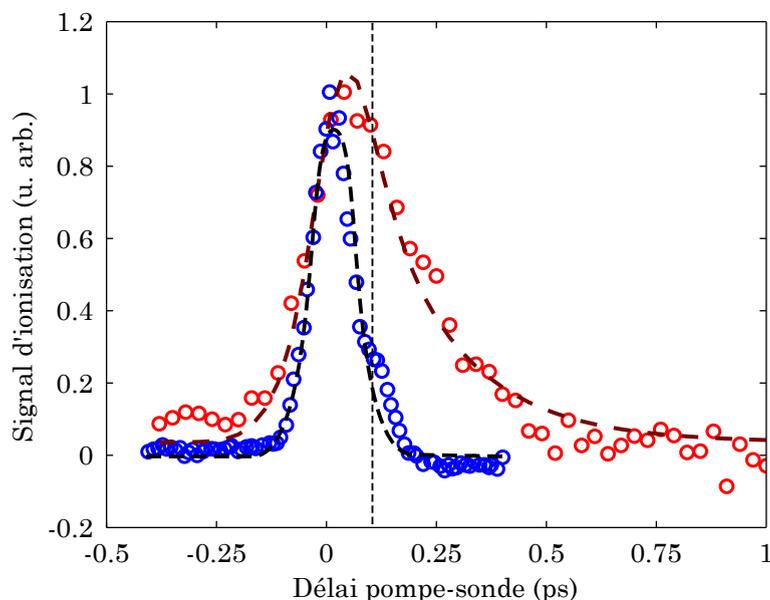


FIGURE 5.22 – Comparaison entre le signal d’intercorrélation de *side-band* 6 obtenu dans l’argon (ronds bleus), et le signal de photoélectrons du *side-band* 4 obtenu dans l’acétylène (ronds rouges). Les ajustements selon une fonction gaussienne pour l’argon et selon la fonction 5.1 pour l’acétylène sont représentés respectivement par des croix noires et des pointillés marrons.

uniquement entre -0,4 ps et 0,15 ps, on obtient une durée d’intercorrélation de 110 fs. A partir de cette durée, dont nous utilisons la valeur dans la fonction 5.1, nous réalisons un ajustement numérique pour extraire la durée de vie de l’état excité. Nous déterminons ainsi une durée de vie $\tau = 190 \pm 30$ fs.

Afin d’attribuer l’état (ou les états) excité(s) avec l’harmonique 3, nous avons représenté son spectre sur le spectre de photoabsorption de l’acétylène (cf figure 5.23). Nous remarquons que le spectre de l’harmonique 3 englobe une série de bandes d’absorption dont la bande $F0_0^0$, plusieurs bandes de la série E, ainsi que la bande $D0_0^0$. D’après cette figure, nous pouvons supposer que la bande $F0_0^0$ est celle qui intervient le plus dans le processus d’excitation de la molécule. En effet, non seulement, c’est la bande possédant la plus grande section efficace d’absorption parmi les états englobés dans le spectre de l’harmonique 3, mais c’est aussi une des bandes sur lesquelles le spectre de l’harmonique 3 est le mieux centré. La dynamique observée sur les pics de photoélectrons correspond donc peut-être à la durée de vie de cet état excité. Cependant, la durée de relaxation mesurée n’est pas en accord avec celle déduite par Blanchet *et al* d’après le spectre REMPI et mentionnant une durée de vie proche de 90 fs. Il est donc possible que la durée que nous mesurons fasse intervenir plusieurs états excités. Löffler *et al* ont reporté des durées de relaxation de 150 fs pour les bandes $E4_0^2$ et $E5_0^2$, qui se rapprochent plus des durées que nous avons mesurées et qui sont englobées par le spectre de notre impulsion harmonique.

D’autre part, nous rappelons que les dynamiques que nous observons à travers ces signaux de photoélectrons ne peuvent pas être reliées à des dynamiques de dissociation, étant donné que nous mesurons un signal depuis les molécules parent. De même, si notre interprétation concernant les dynamiques sur l’argon est valide, les transitoires observés ici

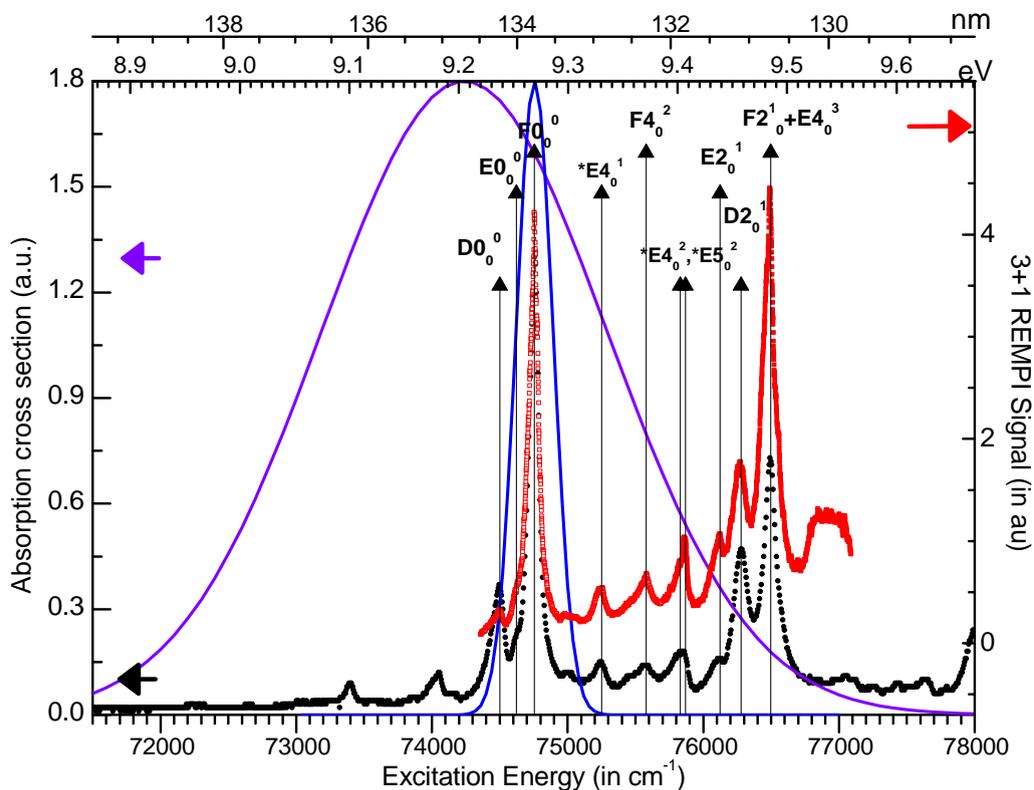


FIGURE 5.23 – Spectre de l'harmonique 3 (courbe violette) superposé au spectre de photoabsorption de l'acétylène dans la région d'excitation considérée (courbe noire obtenue sur synchrotron, courbe rouge par signal REMPI [Blanchet 03]). Le spectre à 401.3 nm est également représenté.

sur les pics de photoabsorption harmonique traduisent forcément un retour des molécules excitées vers l'état fondamental, ce qui signifie que la contribution au signal des molécules évoluant vers la dissociation est négligeable. Cette considération semble être un argument en faveur du fait que l'excitation via la bande $F0_0^0$ ne mène que très faiblement à la dissociation, la relaxation se faisant alors de manière vibrationnelle. Cette affirmation reste cependant très subjective et à considérer avec précaution. Enfin, un moyen intéressant de vérifier si la relaxation observée est bien due à l'excitation via la bande $F0_0^0$ serait de déplacer légèrement le spectre harmonique vers les basses énergies, de façon à ce qu'il n'englobe plus la série d'états E. Ceci serait peut être réalisable en jouant très légèrement sur l'angle d'accord de phase du cristal doubleur, en faisant attention à ne pas trop perdre en efficacité de doublage, de façon à ce qu'il reste assez d'intensité pour pouvoir générer les harmoniques.

5.2.6 Conclusion

Nous avons essayé à travers cette expérience de photodissociation de l'acétylène autour de 9,3 eV de mettre en œuvre l'approche de *spectroscopie EUV femtoseconde*. Cette approche a été utilisée de deux façons différentes. Dans un premier temps, nous avons utilisé une transition pompe à trois photons centrés à 401,3 nm et une étape sonde à travers l'ionisation harmonique des fragments de dissociation. Cette première façon de procéder n'a donné aucun résultat concernant la détection des fragments d'ionisation. Les raisons

pour lesquelles l'expérience n'a pas fonctionné ne sont toujours pas éclaircies. D'un côté, il est possible que notre flux harmonique soit insuffisant pour sonder des fragments de dissociation possédant de faibles sections efficaces d'absorption et qui de plus résultent de processus faiblement efficaces. D'un autre côté, il n'est pas exclu que nous ne maîtrisons pas l'étape d'excitation pompe. Aussi, bien que nous excitions la molécule au niveau d'une bande d'absorption à très haute section efficace d'absorption (résonance à trois photons), il est possible que nous ne parvenions pas à laisser de la population dans l'état excité d'intérêt en raison d'une simple transition à un photon depuis cet état vers l'ionisation. Ce type de schéma d'excitation est particulièrement problématique, en particulier lorsque la transition résonante fait intervenir un nombre de photons relativement important comparé à la seconde transition menant à l'ionisation. On s'aperçoit alors de l'intérêt majeur que présentent les sources de photons dans le domaine EUV. En effet, en réalisant une transition à un photon depuis l'état fondamental vers l'état d'intérêt, on privilégie ainsi l'excitation, sans risquer de ioniser la molécule par une transition impliquant un second photon.

C'est cet aspect là que nous avons essayé de mettre en place dans la seconde phase expérimentale en venant exciter la molécule d'acétylène par une transition à un photon grâce à la troisième harmonique générée à 400 nm. Nous avons alors utilisé une impulsion à 400 nm pour sonder la dissociation de la molécule par ionisation. Nous n'avons une fois de plus observé aucune trace d'ionisation au niveau des fragments attendus. Cependant, l'analyse des spectres de photoélectrons en fonction du délai pompe-sonde a révélé des dynamiques de relaxation à travers les signaux de photoélectrons. Ces dynamiques de relaxation se situent sur une échelle temporelle femtoseconde et traduisent une durée de vie pour les états excités mis en jeu de l'ordre de 200 fs. Il est difficile d'attribuer les états impliqués dans cette dynamique vu la largeur spectrale importante de l'harmonique 3. Ceci constitue l'inconvénient majeur des harmoniques en tant que source de photons pour la spectroscopie atomique ou moléculaire.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Durant ces trois années de thèse passées au CELIA, d'importants travaux de conception et de construction expérimentale ont été mis en place. Notamment, un des objectifs principaux de la thèse a consisté à mettre en œuvre un nouveau dispositif expérimental permettant de réaliser des études spectroscopiques résolues en temps à l'échelle femtoseconde, grâce à l'utilisation du rayonnement harmonique en tant que source cohérente de photons EUV. Cette mise en œuvre expérimentale a nécessité le développement d'un spectromètre de type *Imageur de vecteur vitesse*, afin d'analyser l'évolution du système atomique ou moléculaire, excité préalablement par une impulsion pompe. Le nouveau dispositif expérimental développé possède comme intérêt d'étendre les possibilités d'études dynamiques et spectroscopiques dans les gaz qui étaient réalisées jusqu'alors par le groupe. Le travail de thèse n'a pas seulement consisté à concevoir un dispositif opérationnel, mais aussi à réaliser une première étude dynamique avec : la photodissociation de la molécule d'acétylène autour de 9,3 eV. Parallèlement à ces travaux de mise en œuvre expérimentale, j'ai également été impliqué dans des expériences de spectroscopie harmonique dans lesquelles la sensibilité du processus de génération au milieu moléculaire est utilisée pour en sonder sa structure électronique (études de type *ENLOS*). C'est ainsi que nous avons pu, après excitation à 400 nm, mesurer la relaxation de la molécule de diazote à travers une intersection conique. Nous avons donc au cours de cette thèse utilisé par deux approches différentes la génération d'harmoniques d'ordres élevés pour réaliser des études dynamiques et structurales au sein des atomes et molécules. Nous résumons dans les paragraphes qui suivent les principaux aspects qui ont été étudiés et mis en application durant ces années de thèse.

Nous commençons par rappeler le travail qui a été effectué concernant l'approche de type *ENLOS*, car c'est chronologiquement les premières études expérimentales auxquelles j'ai participé durant ma thèse. L'étude essentielle dans laquelle j'ai été impliqué concerne la photoexcitation à 400 nm de la molécule de dioxyde d'azote (NO_2). Cette expérience avait pour intérêt de compléter une étude antérieure [Wörner 11] réalisée par le groupe de P. Corkum à Ottawa, en collaboration avec l'équipe. Dans cette étude réalisée à Ottawa, la relaxation de la molécule de NO_2 après excitation autour de 400 nm était sondée par génération d'harmoniques d'ordres élevés dans le milieu moléculaire pré-excité. La détection du rayonnement harmonique généré au cours du délai pompe-sonde a ainsi montré des oscillations du signal harmonique sur une échelle de temps femtoseconde. Ces oscillations peuvent être rapprochées de résultats de calculs quantiques [Arasaki 07] concernant la

population de l'état excité considéré. Les modulations harmoniques observées ont alors été attribuées au transfert de population entre l'état excité et l'état fondamental à travers l'intersection conique entre les deux surfaces de potentiel relatives aux états. A noter que cette expérience mettait en œuvre la technique de réseaux transitoires d'excitation moléculaire transposée au domaine harmonique [Mairesse 08] et permettant d'augmenter le contraste signal utile sur bruit. Cette méthode permet aussi d'être sensible à la différence de phase entre molécules excitées et molécules au repos. Nous avons reproduit au CELIA cette expérience en la complétant par une étude systématique au niveau des différents paramètres expérimentaux. Nous avons ainsi obtenu des dynamiques relativement similaires à celles mesurées à Ottawa, avec toutefois quelques différences au niveau des résultats. Ces différences peuvent s'expliquer par les conditions expérimentales légèrement différentes, ainsi que par la statistique d'acquisition, plus importante pour les expériences réalisées à Bordeaux. En revanche, nous proposons une interprétation différente des résultats. Notre interprétation est basée sur des résultats de simulations semi-classiques (modèle des trajectoires à sauts de surface) réalisées par Halvick *et al*, à partir desquelles nous avons établi un modèle d'émission harmonique unidirectionnel. En bloquant certains paramètres numériques, tels que le transfert de population ou le mouvement d'angle, nous avons ainsi pu remonter aux aspects physiques auxquels l'efficacité de génération était sensible. Nous attribuons ainsi l'origine des modulations harmoniques observées au mouvement de pliage de la molécule (au niveau de l'angle \widehat{ONO}), ainsi qu'au couplage entre les deux surfaces de potentiel.

Il est important de remarquer qu'un des atouts majeurs de l'approche expérimentale mise en œuvre durant cette étude concernant la molécule de NO_2 se situe au niveau de la technique de réseaux transitoires d'excitation moléculaire. Indépendamment du fait que cette technique permet d'améliorer la qualité des résultats expérimentaux, ou de détecter de faibles contributions des molécules excitées au signal harmonique, cette méthode présente le gros avantage d'être sensible à la phase du rayonnement produit par les molécules excitées. Aussi, nous avons accès à une observable physique apportant des informations supplémentaires sur la structure électronique du système étudié. Ce type de méthode expérimentale avait déjà montré ses preuves dans des travaux antérieurs [Mairesse 10] et a été remis en application dernièrement au CELIA pour mesurer la relaxation vibrationnelle de la molécule de N_2O_4 après excitation Raman et proposer une interprétation différente aux dynamiques observées ailleurs [Li 08]. En raison de son extrême sensibilité au milieu générateur, la spectroscopie harmonique de type *ENLOS* est donc une méthode expérimentale efficace pour sonder des dynamiques structurales dans les molécules.

Par ailleurs, durant ces années de thèse j'ai également été impliqué dans des études s'intéressant à la génération d'harmoniques dans des agrégats de gaz rares (krypton). De telles études ont été entreprises en raison de notre vanne pulsée *Even-Lavie*, que nous avons utilisée pour générer des harmoniques dans des milieux à faible température rotationnelle. Or, la production d'agrégats par cette dernière est relativement importante et nous avons jugé intéressant d'étudier les effets liés à la présence d'agrégats sur les spectres harmoniques. Nous avons donc utilisé du krypton (dont l'aptitude à créer des agrégats est élevée) pour générer des harmoniques avec notre jet pulsé. Nous avons ainsi montré que la présence d'agrégats modifiait considérablement l'émission harmonique au niveau de la

polarisation du rayonnement harmonique [Ruf 13]. Ces expériences ne sont pas décrites dans ce manuscrit de thèse car elles ne constituent pas le travail essentiel de ma thèse. Une description détaillée de ces études peut être trouvée dans le manuscrit de thèse de H. Ruf ou dans la publication associée à l'étude [Ruf 13].

La seconde approche expérimentale utilisée (*la spectroscopie EUV sondée à l'échelle femtoseconde*) a été mise en application dans la seconde partie de ma thèse en raison du temps nécessaire au développement du dispositif expérimental. Les simulations électrostatiques concernant l'optimisation de la lentille électrostatique du spectromètre VMI ont débuté relativement tôt, afin de ne pas trop retarder le projet de construction. Ces simulations ont permis de mettre en évidence les problèmes de focalisation liés aux aberrations de la lentille électrostatique. Les principales aberrations rencontrées sont l'aberration chromatique et l'aberration sphérique. Nous avons montré à travers ces simulations que ces aberrations pouvaient être réduites en choisissant une géométrie astucieuse concernant la lentille électrostatique. Les paramètres que nous avons étudiés sont la distance entre électrodes et la dimension des trous au centre de celles-ci. Les simulations nous ont également aidé à choisir une longueur de *temps de vol* adaptée aux expériences que nous souhaitons réaliser, compte tenu de la dimension du détecteur (galettes de micro-canaux de 77 mm de diamètre). Cette longueur a été fixée à 50 cm et peut être réduite à 25 cm en démontant une partie du spectromètre. Des tests de photoionisation harmonique réalisés sur le spectromètre une fois construit ont montré qu'avec une longueur de vol de 50 cm et des tensions d'accélération montant jusqu'à 8 kV, la fenêtre de détection en énergie s'élevait jusqu'à 25 eV. Les différents tests réalisés sur le spectromètre montrent un fonctionnement correct de ce dernier, aussi bien en détection d'ions qu'en imagerie de photoélectrons.

Afin de compléter ces tests, nous avons réalisé des expériences ATI à 400 nm dans l'argon pour différentes largeurs spectrales au niveau des impulsions laser. En analysant les distributions angulaires des spectres de photoélectrons produits, nous remontons à la symétrie des états impliqués dans la transition multiphotonique (états appartenant à la sous-couche électronique *d*). En particulier, nous avons identifié la présence de résonances de Freeman. Un contrôle fin de l'intensité laser grâce à l'ajout d'une seconde impulsion de même longueur d'onde et contrôlée en retard par rapport à la première, nous a permis de valider notre hypothèse concernant la nature de ces résonances.

Une fois le dispositif expérimental de spectroscopie EUV testé, nous avons pu le mettre en application sur une étude concernant la photodissociation autour de 9,3 eV de la molécule d'acétylène (C_2H_2). Dans une première campagne expérimentale, nous avons cherché à observer la dissociation de la molécule en $C_2H + H$, suite à une excitation autour de 9,3 eV (133,8 nm), grâce à une transition à trois photons autour de 400 nm (401,4 nm exactement). Nous avons ensuite voulu détecter les fragments de dissociation à l'aide de l'ionisation par le rayonnement harmonique. Cependant, nous n'avons observé aucune trace d'ionisation en provenance des fragments recherchés. La présence d'une trace d'intercorrélacion sur les ions parents $C_2H_2^+$ entre l'impulsion excitatrice à 400 nm et les reliquats d'infrarouge en provenance de la génération laisse penser que la superposition spatiale comme temporelle entre les deux impulsions n'est pas à l'origine du problème. Nous avons donc identifié deux sources possibles au problème : un nombre insuffisant de photons harmoniques permet-

tant de sonder la dynamique de dissociation, ou bien un processus d'excitation vers l'état dissociatif n'ayant pas lieu correctement. Lors de notre dernière campagne expérimentale, nous avons alors modifié le processus d'excitation en n'excitant plus à partir du 400 nm mais à l'aide de la troisième harmonique générée à 400 nm. La molécule excitée est alors sondée à l'aide de l'impulsion à 400 nm. En étudiant les spectres de photoélectrons en fonction du délai entre les deux impulsions, nous parvenons à observer des dynamiques de relaxation. Toutefois, ces dynamiques ne traduisent par la dissociation de la molécule mais la relaxation via des modes de vibrations. En parallèle de cette campagne expérimentale, nous avons appliqué un schéma pompe-sonde similaire à l'argon. Les spectres de photoélectrons résolus en temps montrent ainsi l'excitation d'un état de Rydberg par l'harmonique 5 générée à 400 nm.

Le fait que l'on n'ait pas observé la photodissociation de la molécule d'acétylène alors que nous sommes sensibles aux dynamiques de relaxations dans l'argon ou dans l'acétylène par modes de vibrations confirme les hypothèses énoncées plus haut. En effet, les sections efficaces d'ionisation de l'hydrogène dans la région EUV sondée étant nettement moins importantes que celle de l'acétylène autour de 9,3 eV ou même de l'argon autour de 15 eV, le processus de détection n'est pas autant efficace. D'autre part, il n'est pas exclu que la dissociation de la molécule d'acétylène ne soit pas très efficace pour la bande d'absorption autour de laquelle nous avons excité. Dans un tel cas, il est normal de n'avoir observé aucun fragment de réaction. Cette alternative est préférable car elle laisse envisager l'étude d'autres systèmes moléculaires, plutôt que de constater que nous sommes limités par notre flux harmonique.

En ce qui concerne les perspectives envisagées avec ce dispositif expérimental, des études dans le cadre d'une collaboration *Laser-Lab* sont prévues prochainement concernant la fragmentation d'Halouracils après excitation par le rayonnement harmonique, et notamment le *5-Bromo-Uracil*. Cette molécule possède la particularité de se fragmenter en libérant un atome neutre de Brome lorsqu'elle est soumise à un rayonnement EUV. Le but de l'expérience consistera à détecter l'atome de Brome libéré après excitation harmonique grâce à une ionisation de celui-ci par une transition à trois photons à 266 nm (résonance à 2 photons). Le schéma alternatif utilisant les photons à 266 nm comme impulsion excitatrice et la génération d'harmoniques comme impulsion sonde permettant de ioniser le brome pourra également être testé. Ce type d'expériences se basant sur des schémas d'excitation pompe-sonde EUV-UV (ou UV-EUV) du même style que ceux que nous avons utilisés pour la molécule d'acétylène permettront, en plus de l'intérêt propre à l'expérience, d'apporter un élément de plus quant à la faisabilité de telles expériences avec le dispositif expérimental couplant rayonnement harmonique et spectromètre VMI. Cette expérience devra faire face à une seconde contrainte concernant l'état solide dans lequel se situe la molécule d'intérêt. Aussi, la molécule sera mise préalablement sous forme gazeuse par sublimation en aval d'une détente supersonique pulsée, permettant d'entraîner les molécules dans la zone d'interaction. Ce type de transformation est réalisable avec notre jet *Even-Lavie* mais possède pour inconvénient de réduire la densité de molécules dans la zone d'interaction.

Enfin, des études en collaboration avec T. Ruchon *et al* (du *SPAM-CEA-Saclay*) concernant le dichroïsme circulaire de photoémission en provenance de molécules chirales (fen-

chone, camphre) sont actuellement en cours, en utilisant à la fois le rayonnement harmonique comme source de photons et le spectromètre VMI comme instrument de détection. Le dichroïsme de ces molécules peut être sondé en analysant la distribution angulaire des spectres de photoélectrons produits grâce à l'ionisation par un rayonnement EUV polarisé circulairement. Bien que la génération d'harmoniques d'ordres élevés soit connue pour produire un rayonnement de polarisation rectiligne, il existe quelques cas particuliers où le rayonnement produit possède une certaine ellipticité. Aussi, des expériences de polarimétrie harmonique effectuées dernièrement au CELIA dans des molécules de SF₆ ont montré que le rayonnement harmonique généré dans ces molécules autour de 22 à 25 eV présentait un fort degré d'ellipticité (proche de 80 %). Le but de l'expérience consiste donc à utiliser ce rayonnement harmonique et elliptique généré dans des molécules de SF₆ pour observer le dichroïsme circulaire de ces molécules chirales à l'aide du spectromètre VMI. Ce type d'études constitueraient une première démonstration concernant l'utilisation d'un rayonnement harmonique elliptique et pourrait être étendu ensuite à d'autres molécules chirales. En fonction du succès de cette première expérience, ne mettant pas en jeu des aspects dynamiques, des études plus poussées de type pompe-sonde pourraient être réalisées en utilisant une première impulsion pompe permettant d'exciter le milieu par exemple, ou encore de l'aligner.

Pour le moment, l'expérience n'en est qu'à ces débuts. Les molécules étudiées se présentant sous forme solide, il est nécessaire d'utiliser comme décrit dans le paragraphe précédent un système de sublimation couplé à une détente gazeuse pour injecter la molécule à l'état gazeux dans la zone d'interaction. Ce type de procédé possède l'inconvénient de réduire de manière considérable la densité de molécules d'intérêt. Aussi, un dispositif constitué d'un capillaire polarisé a été conçu pour injecter le gaz entre les électrodes du VMI au plus près de la zone d'interaction. Afin de ne pas perturber les champs électriques d'accélération, l'aiguille est polarisée grâce à une alimentation de haute tension. Des simulations SIMION réalisées par L. Merceron (actuellement en stage au CELIA) ont montré que pour un potentiel donné, l'aiguille insérée ne venait pas perturber de manière trop importante la qualité de focalisation de la lentille électrostatique, ainsi que la symétrie des images de photoélectrons. Si ce type de procédé fonctionne, il pourra alors être réutilisé pour des expériences de spectroscopie EUV pompe-sonde ne nécessitant pas d'un milieu à faible température rotationnelle.

ANNEXE A : TRANSFORMÉE INVERSE D'ABEL ET ALGORITHME DE HANKEL ⁴

Transformée inverse d'Abel

La transformée inverse d'Abel permet de reconstruire un objet tridimensionnel à partir d'une projection bidimensionnelle de cet objet. Il faut pour cela que la symétrie de l'objet sondé (pour nous une sphère) soit cylindrique, c'est-à-dire une distribution symétrique par rapport à un axe défini par la polarisation du laser. Cet axe est l'axe y ; le plan du détecteur est défini par x et y , et z est l'axe du temps de vol.

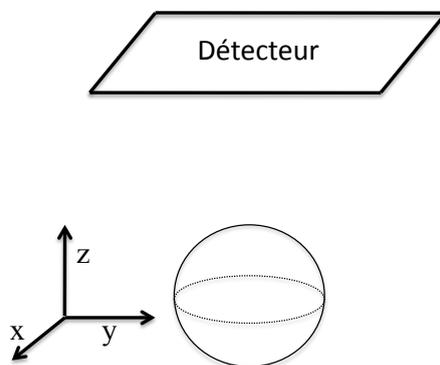


FIGURE 5.24 – Schéma de la géométrie du problème

La distribution de vecteurs vitesses mesurée sur le détecteur est la suivante :

$$I(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} i(x, y, z) dz \quad (5.7)$$

où $i(x, y, z)$ est la distribution 3D d'origine.

Si l'on ne prend en considération qu'une ligne de cette matrice pour une valeur de $y = y_0$

4. Annexe issue du manuscrit de thèse de N. Thiré.

donnée alors on obtient :

$$f(x) = I(x, y_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x, z) dz = 2 \int_0^{+\infty} g(x, z) dz \quad (5.8)$$

où $g(x, z) = i(x, y_0, z)$ est une coupe perpendiculaire à l'axe de symétrie (de polarisation) de la sphère s'étant écrasée sur le détecteur pour une certaine valeur de y .

La figure 5.25 représente, pour une valeur y_0 le signal collecté (à gauche) et le signal résultant de la transformée inverse d'Abel.

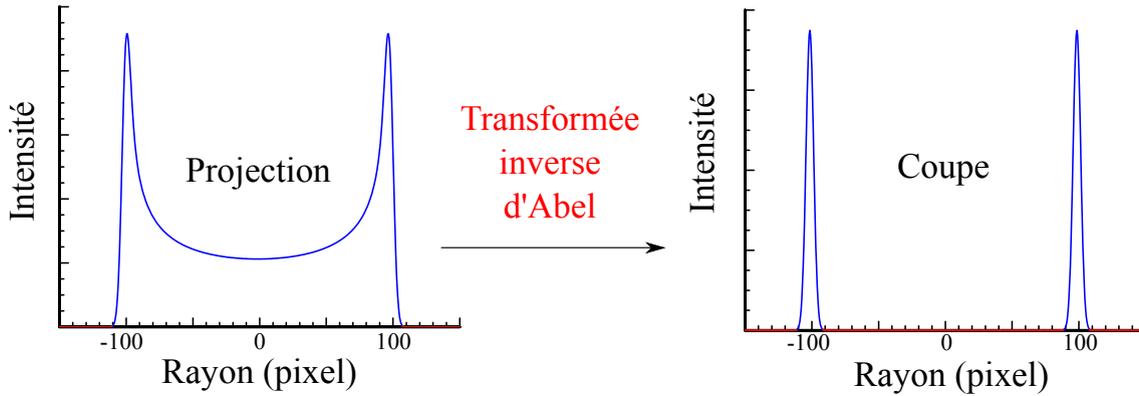


FIGURE 5.25 – Si l'on prend une sphère de Newton ayant un rayon de 100 pixels lorsqu'elle arrive sur le détecteur alors la figure de gauche représente la projection de la sphère de Newton, du signal, sur le détecteur pour une valeur $y = y_0$. La partie droite montre la coupe dans cette sphère de Newton après la transformation inverse d'Abel.

Puisque la symétrie du problème est cylindrique nous pouvons écrire que $x^2 + z^2 = r^2$ et procéder à un changement de variable :

$$x^2 + z^2 = r^2 \rightarrow z = \sqrt{r^2 - x^2} \Rightarrow dz = \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad (5.9)$$

On injecte dans l'équation 5.8 et on obtient :

$$f(x) = 2 \int_x^{+\infty} \frac{g(r)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (5.10)$$

La fonction $g(r)$ contient l'information que nous voulons obtenir, nous allons donc procéder à une transformation inverse d'Abel par partie, pour l'extraire du signal $f(x)$ que nous collectons :

$$f(x) = 2 \int_x^{+\infty} \frac{g(r)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (5.11)$$

$$f(x) = \left[2g(r)\sqrt{r^2 - x^2} \right]_x^{+\infty} - \int_x^{+\infty} 2g'(r)\sqrt{r^2 - x^2} dr \quad (5.12)$$

$$f(x) = - \int_x^{+\infty} 2g'(r)\sqrt{r^2 - x^2} dr \quad (5.13)$$

$$f'(x) = \left[2g'(r)\sqrt{r^2 - x^2} \right]_{r=x} + \int_x^{+\infty} \frac{2xg'(r)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (5.14)$$

$$f'(x) = \int_x^{+\infty} \frac{2xg'(r)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (5.15)$$

On pose

$$u(v) = -\frac{1}{\pi} \int_v^{+\infty} \frac{f'(t)}{\sqrt{t^2 - v^2}} dt \quad (5.16)$$

où t et v sont des variables quelconques. On obtient donc en injectant 5.15 dans cette équation :

$$u(v) = -\frac{1}{\pi} \int_v^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{t^2 - v^2}} \int_t^{+\infty} \frac{2tg'(r)}{\sqrt{r^2 - t^2}} dr dt \quad (5.17)$$

$$u(v) = -\frac{1}{\pi} \int_v^{+\infty} \int_v^r \frac{2tg'(r)}{\sqrt{(t^2 - v^2)(r^2 - t^2)}} dr dt \quad (5.18)$$

$$\text{or } \int_v^r \frac{2t}{\sqrt{(t^2 - v^2)(r^2 - t^2)}} dt = \pi, \text{ donc :} \quad (5.19)$$

$$u(v) = \int_v^{+\infty} g'(r) dr \quad (5.20)$$

$$u(v) = g(v) \quad (5.21)$$

On peut donc écrire que :

$$g(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{+\infty} \frac{f'(x)}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (5.22)$$

C'est ce que l'on appelle la transformée inverse d'Abel.

Algorithme de Hankel

La résolution de l'équation 5.22 peut être un problème du fait de la singularité en $x = r$. Il faut donc lisser la fonction $f(x)$ pour pouvoir effectuer la transformée d'Abel.

Si l'on effectue la transformée de Fourier de $f(x)$ on obtient :

$$F[f(x)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\sqrt{x^2 + z^2}) \exp(-i2\pi xq) dx dz \quad (5.23)$$

Si l'on passe dans des coordonnées polaires :

$$F[f(x)] = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} r g(r) J_0(2\pi r q) dr \quad (5.24)$$

où J_0 est la fonction de Bessel d'ordre zéro :

$$J_0(y) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-iy \cos \theta) d\theta \quad (5.25)$$

où θ est l'angle par rapport à l'axe de polarisation du laser, l'axe y .

La partie droite de cette équation est la transformée de Hankel au premier ordre de $g(r)$. Comme la transformée de Hankel est identique à son inverse, la distribution originale $g(r)$ peut être retrouvée en réalisant la transformée de Hankel de la transformée de Fourier de la projection de la sphère de Newton sur le détecteur.

On obtient donc :

$$g(r) = H[F[f(x)]] \quad (5.26)$$

$$g(r) = 2\pi \int_0^{+\infty} q J_0(2\pi q r) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \exp(-2\pi x q) dx \right] dq \quad (5.27)$$

Cette transformation permet donc de s'affranchir de la singularité $x = r$, dans les faits l'algorithme de transformée de Fourier rapide est appliquée sur chaque ligne de l'image, puis on convolue la fonction obtenue avec une fonction de Bessel.

ANNEXE B : SUPERPOSITION SPATIALE DES FoyERS LASER POMPE ET SONDE PAR TECHNIQUE D'IMAGERIE VMI

La superposition spatiale des foyers au sein du spectromètre VMI peut être réalisée en utilisant les techniques de détection propres au spectromètre. Nous considérons l'exemple donné sur la figure 5.26, où z correspond à l'axe de temps de vol du spectromètre, y à l'axe de propagation laser, et x l'axe de propagation du jet moléculaire.

Le temps de vol des espèces ionisées va dépendre de la position du foyer laser dans le jet moléculaire selon z . La superposition des deux foyers selon l'axe z se réalise en superposant les traces d'ionisations en provenance des deux impulsions.

La détection des ions parent d'énergie cinétique nulle en configuration non focalisante au niveau de la lentille électrostatique permet d'imager la zone d'interaction avec un certain grandissement, dépendant de la perte de focalisation. Cette imagerie se fait selon le plan parallèle à celui du détecteur (plan contenant les axes x et y). Il convient alors de superposer les deux images d'ions résultant de la photoionisation par les deux impulsions.

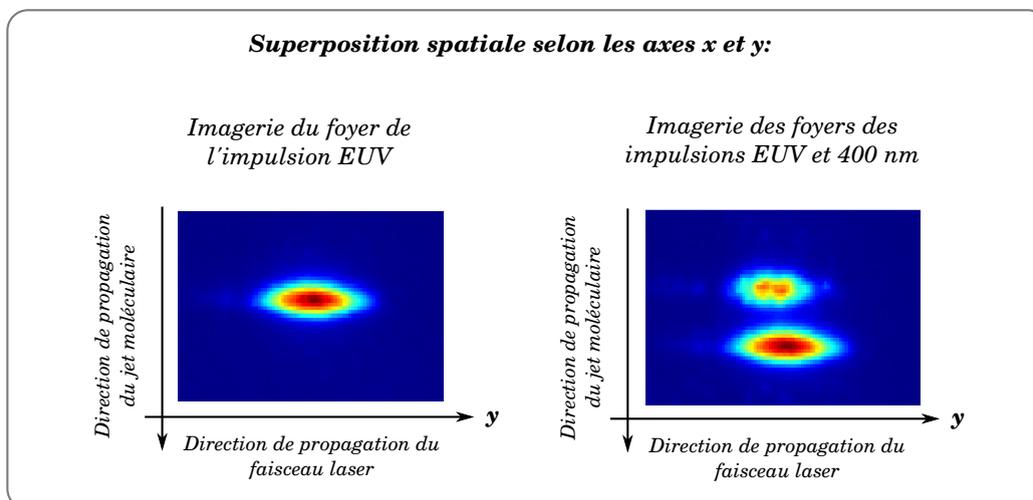
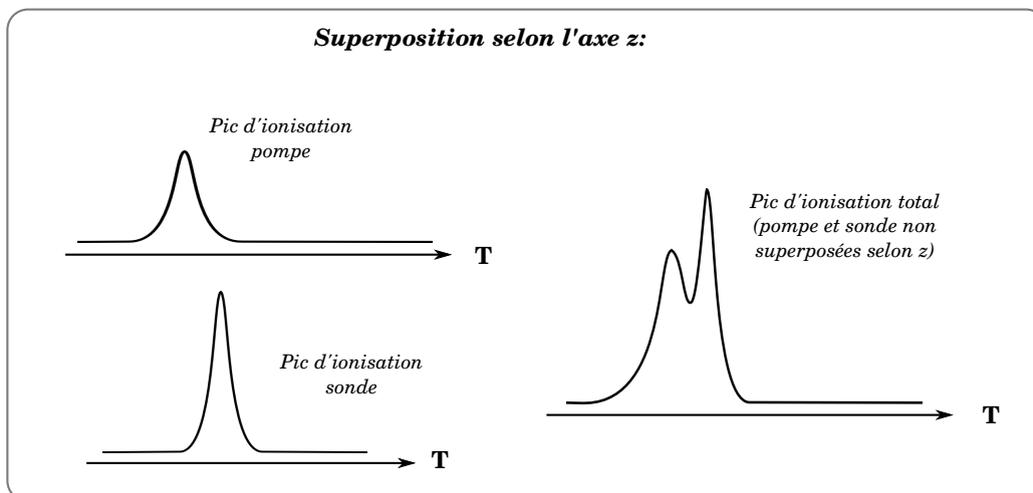
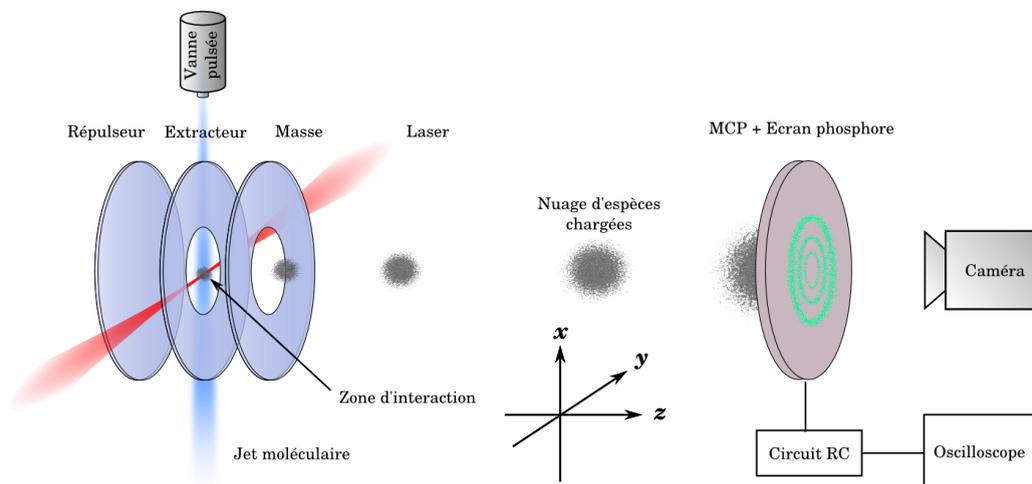


FIGURE 5.26

BIBLIOGRAPHIE

- [Agostini 79] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite & N. K. Rahman. *Free-free transitions following six-photon ionization of xenon atoms*. Phys. Rev. Lett., vol. **42**, no. 17, pages 1127–1130, 1979.
cité page(s) 1, 8
- [Ammosov 86] M. V. Ammosov, N. B. Delone & V. P. Krainov. *Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field*. Sov. Phys. JETP, vol. **64**, page 1191, 1986.
cité page(s) 18
- [Antoine 96] P. Antoine, A. L’Huillier & M. Lewenstein. *Attosecond Pulse Trains Using High-Order Harmonics*. Phys. Rev. Lett., vol. **77**, no. 7, pages 1234–1237, 1996.
cité page(s) 5, 6, 19, 21
- [Arasaki 07] Yasuki Arasaki & Kazuo Takatsuka. *Quantum wavepacket dynamics for time-resolved photoelectron spectroscopy of the NO₂ conical intersection*. Chemical Physics, vol. **338**, pages 175–185, 2007.
cité page(s) 48, 55, 179
- [Arasaki 10] Yasuki Arasaki, Kazuo Takatsuka, Kwanghsi Wang & Vincent McKoy. *Time-resolved photoelectron spectroscopy of wavepackets through a conical intersection in NO₂*. The Journal of Chemical Physics, vol. **132**, no. 12, page 124307, 2010.
cité page(s) 48, 70
- [Ashfold 06] Michael N. R. Ashfold, N. Hendrik Nahler, Andrew J. Orr-Ewing, Olivier P. J. Vieuxmaire, Rachel L. Toomes, Theofanis N. Kitsopoulos, Ivan Anton Garcia, Dmitri A. Chestakov, Shiou-Min Wu & David H. Parker. *Imaging the dynamics of gas phase reactions*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. **8**, pages 26–53, 2006.
cité page(s) 79
- [Augst 89] S. Augst, D. Strickland, D. Meyerhofer and S. Chin & J. Eberly. *Tunneling ionization of noble gases in a high intensity laser field*. Phys. Rev. Lett., vol. **63**, page 2212, 1989.
cité page(s) 9
- [Baker 08] S. Baker, J. S. Robinson, M. Lein, C. C. Chirilă, R. Torres, H. C. Bandulet, D. Comtois, J. C. Kieffer, D. M. Villeneuve, J. W. G. Tisch & J. P. Marangos. *Dynamic Two-Center Interference in*

- High-Order Harmonic Generation from Molecules with Attosecond Nuclear Motion*. Phys. Rev. Lett., vol. **101**, page 053901, Jul 2008.
cité page(s) 27
- [Balcou 97] Ph. Balcou, P. Salieres, A. L’Huillier & M. Lewenstein. *Generalized phase-matching conditions for high harmonics : The role of field-gradient forces*. Phys. Rev. A, vol. **55**, no. 4, pages 3204–3210, 1997.
cité page(s) 2, 5, 20, 21
- [Bertrand 11] J. B. Bertrand, H. J. Wörner, H.-C. Bandulet, É. Bisson, M. Spanner, J.-C. Kieffer, D. M. Villeneuve & P. B. Corkum. *Ultra-high-Order Wave Mixing in Noncollinear High Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **106**, page 023001, Jan 2011.
cité page(s) 60, 62
- [Blanchet 03] Valérie Blanchet, Séverine Boyé, Sébastien Zamith, Andréa Campos, Bertrand Girard, Jacques Liévin & Dolores Gauyacq. *(3 + 1)-resonantly enhanced multiphoton ionization-photoelectron spectroscopy of the (3d-4s) supercomplex of acetylene : The geometry of the E state revisited through experiment and theory*. The Journal of Chemical Physics, vol. **119**, no. 7, pages 3751–3762, 2003.
cité page(s) 161, 162, 176
- [Bucksbaum 07] Philip H. Bucksbaum. *The Future of Attosecond Spectroscopy*. Science, vol. **317**, no. 5839, pages 766–769, 2007.
cité page(s) 48
- [Cao 12] W Cao, G Laurent, Cheng Jin, H Li, Z Wang, C D Lin, I Ben-Itzhak & C L Cocke. *Spectral splitting and quantum path study of high-harmonic generation from a semi-infinite gas cell*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. **45**, no. 7, page 074013, 2012.
cité page(s) 32
- [Chan 92] W. F. Chan, G. Cooper, X. Guo, G. R. Burton & C. E. Brion. *Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution. III. The photoabsorption of argon, krypton, and xenon*. Phys. Rev. A, vol. **46**, pages 149–171, Jul 1992.
cité page(s) 26, 45
- [Chandler 87] David W. Chandler & Paul L. Houston. *Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization*. The Journal of Chemical Physics, vol. **87**, no. 2, pages 1445–1447, 1987.
cité page(s) 79
- [Chang 04] Z. Chang. *Single attosecond pulse and xuv supercontinuum in the high-order harmonic plateau*. Phys. Rev. A, vol. **70**, no. 4, page 043802, 2004.
cité page(s) 6

- [Chang 11] Zenghu Chang. *Fundamentals of attosecond optics*. CRC Press, 2011.
cité page(s) 15, 23, 24
- [Constant 99] E. Constant, D. Garzella, P. Breger, E. Mével, Ch. Dorrer, C. Le Blanc, F. Salin, P. Agostini & B. Carré. *Optimizing High Harmonic Generation in Absorbing Gases : Model and Experiment*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. **82**, page 1668, 1999.
cité page(s) 22, 25, 26
- [Corkum 93] P. B. Corkum. *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. **71**, no. 13, page 1994, 1993.
cité page(s) 3, 10
- [Domcke 04] W. Domcke, D. Roy Yarkony & Horst Kèoppel. *Conical intersections : Electronic structure, dynamics and spectroscopy*. World Scientific, 2004.
cité page(s) 48
- [Dribinski 02] Vladimir Dribinski, Alexei Ossadtchi, Vladimir A. Mandelshtam & Hanna Reisler. *Reconstruction of Abel-transformable images : The Gaussian basis-set expansion Abel transform method*. *Review of Scientific Instruments*, vol. **73**, no. 7, pages 2634–2642, jul 2002.
cité page(s) 88
- [Dubrouil 11] A. Dubrouil. *Post compression d'impulsions intenses ultra-brèves et mise en forme spatiale pour la génération d'impulsions attosecondes intenses*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2011.
cité page(s) 25
- [Eppink 97] André T. J. B. Eppink & David H. Parker. *Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen*. *Review of Scientific Instruments*, vol. **68**, no. 9, pages 3477–3484, 1997.
cité page(s) 31, 41, 79, 99
- [Even 00] U. Even, J. Jortner, D. Noy, N. Lavie & C. Cossart-Magos. *Cooling of large molecules below 1 K and He clusters formation*. *The Journal of Chemical Physics*, vol. **112**, no. 18, pages 8068–8071, 2000.
cité page(s) 120
- [Ferray 88] M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, L. A. Lompré, G. Mainfray & C. Manus. *Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases*. *J. Phys. B*, vol. **21**, page L31, 1988.
cité page(s) 1, 5
- [Frassetto 09] Fabio Frassetto, Stefano Bonora, Paolo Villoresi, Luca Poletto, Emma Springate, Chris Froud, Edmond Turcu, Dan Wolff, John Collier, Sarnjeet Dhesi & Andrea Cavalleri. *The XUV Monochromator for Ultrashort Pulses at ARTEMIS*, 2009.
cité page(s) 37

- [Gaarde 99] M. B. Gaarde, F. Salin, E. Constant, Ph. Balcou, K. J. Schafer, K. C. Kulander & A. L'Huillier. *Spatiotemporal separation of high harmonic radiation into two quantum path components*. Phys. Rev. A, vol. **59**, no. 2, pages 1367–1373, 1999.
cité page(s) 21
- [Gaarde 02] M. B. Gaarde & K. J. Schafer. *Quantum path distributions for high-order harmonics in rare gas atoms*. Phys. Rev. A, vol. **65**, no. 3, page 031406, 2002.
cité page(s) 19
- [Goulielmakis 08] E. Goulielmakis, M. Schultze, M. Hofstetter, V. S. Yakovlev, J. Gagnon, M. Uiberacker, A. L. Aquila, E. M. Gullikson, D. T. Attwood, R. Kienberger, F. Krausz & U. Kleineberg. *Single-Cycle Nonlinear Optics*. Science, vol. **320**, page 1614, 2008.
cité page(s) 6, 30
- [Haessler 10] S. Haessler, J. Caillat, W. Boutu, C. Giovanetti-Teixeira, T. Ruchon, T. Auguste, Z. Diveki, P. Breger, A. Maquet, B. Carré, R. Taïeb & P. Salières. *Attosecond imaging of molecular electronic wavepackets*. Nature Physics, vol. **6**, pages 200–206, 2010.
cité page(s) 28
- [Halvick 02] Ph. Halvick, M. Boggio-Pasqua, L. Bonnet, A. I. Voronin & J.-C. Rayez. *Trajectory surface hopping study of the C + CH reaction*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. **4**, pages 2560–2567, 2002.
cité page(s) 51
- [Heck 95] A J R Heck & D W Chandler. *Imaging Techniques for the Study of Chemical Reaction Dynamics*. Annual Review of Physical Chemistry, vol. **46**, no. 1, pages 335–372, 1995.
cité page(s) 88
- [Hentschel 01] M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher & F. Krausz. *Attosecond metrology*. Nature, vol. **414**, page 509, 2001.
cité page(s) 6, 30
- [Herman 81] M. Herman & R. Colin. *The absorption spectra of C₂H₂, C₂D₂, and C₂HD in the region 1260 to 1370 Å*. Journal of Molecular Spectroscopy, vol. **85**, no. 2, pages 449–461, 1981.
cité page(s) 159, 160
- [Higuet 10] J. Higuet. *Etudes structurelles et dynamiques de systèmes atomiques ou moléculaires par génération d'harmoniques d'ordre élevé*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2010.
cité page(s) 19
- [Hillenkamp 03] Matthias Hillenkamp, Sharon Keinan & Uzi Even. *Condensation limited cooling in supersonic expansions*. The Journal of Chemical Physics, vol. **118**, no. 19, pages 8699–8705, 2003.
cité page(s) 120

- [Hippler 95] Michael Hippler & Josef Pfab. *Detection and probing of nitric oxide (NO) by two-colour laser photoionisation (REMPI) spectroscopy on the $A \leftarrow X$ transition*. Chemical Physics Letters, vol. **243**, no. 5–6, pages 500–505, 1995.
cité page(s) 29
- [Huismans 11] Y. Huismans, A. Rouzée, A. Gijsbertsen, J. H. Jungmann, A. S. Smolkowska, P. S. W. M. Logman, F. Lépine, C. Cauchy, S. Zamith, T. Marchenko, J. M. Bakker, G. Berden, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, H. G. Muller, W. Vermin, K. J. Schafer, M. Spanner, M. Yu. Ivanov, O. Smirnova, D. Bauer, S. V. Popruzhenko & M. J. J. Vrakking. *Time-Resolved Holography with Photoelectrons*. Science, vol. **331**, no. 6013, pages 61–64, 2011.
cité page(s) 32
- [Ionov 93] S. I. Ionov, G. A. Brucker, C. Jaques, Y. Chen & C. Wittig. *Probing the $NO_2 \rightarrow NO+O$ transition state via time resolved unimolecular decomposition*. The Journal of Chemical Physics, vol. **99**, no. 5, pages 3420–3435, 1993.
cité page(s) 48, 63
- [Irimia 09] Daniel Irimia, Rob Kortekaas & Maurice H. M. Janssen. *In situ characterization of a cold and short pulsed molecular beam by femtosecond ion imaging*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. **11**, pages 3958–3966, 2009.
cité page(s) 120
- [Itatani 04] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pepin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Tomographic imaging of molecular orbitals*. Nature, vol. **432**, no. 7019, page 867, 2004.
cité page(s) 2, 27, 28
- [Ito 10] Motohiko Ito, Yoshimasa Kataoka, Tatsuya Okamoto, Mikio Yamashita & Taro Sekikawa. *Spatiotemporal characterization of single-order high harmonic pulses from time-compensated toroidal-grating monochromator*. Opt. Express, vol. **18**, no. 6, pages 6071–6078, Mar 2010.
cité page(s) 37
- [Jerosimić 03] Stanka V Jerosimić & Miljenko N Perić. *Use of the group theory for classification of electronic states of acetylene*. Journal of the Serbian Chemical Society, vol. **68**, no. 4-5, pages 363–381, 2003.
cité page(s) 160
- [Kanai 05] Tsuneto Kanai, Shinichirou Minemoto & Hirofumi Sakai. *Quantum interference during high-order harmonic generation from aligned molecules*. Nature, vol. **435**, page 470, 2005.
cité page(s) 27, 28
- [Kanai 07] Tsuneto Kanai, Eiji J. Takahashi, Yasuo Nabekawa & Katsumi Midorikawa. *Destructive Interference during High Harmonic Generation in Mixed Gases*. Phys. Rev. Lett., vol. **98**, page 153904,

Apr 2007.

cité page(s) 69

- [Kazamias-Moucan 03] S. Kazamias-Moucan. *Optimisation d'une source d'harmoniques d'ordres élevés pour l'optique non-linéaire dans l'extrême UV*. PhD thesis, Laboratoire d'Optique Appliquée – Ecole Polytechnique, 2003.

cité page(s) 40

- [Kazamias 03] S. Kazamias, D. Douillet, F. Weihe, C. Valentin, A. Rousse, S. Sebban, G. Grillon, F. Augé, D. Hulin & Ph. Balcou. *Global Optimization of High Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **90**, page 193901, 2003.

cité page(s) 24

- [Keldysh 65] L.V. Keldysh. *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Sov. Phys. JETP, vol. **20**, page 1307, 1965.

cité page(s) 8

- [Kern 91] R.D. Kern & K. Xie. *Shock tube studies of gas phase reactions preceding the soot formation process*. Progress in Energy and Combustion Science, vol. **17**, no. 3, pages 191–210, 1991.

cité page(s) 159

- [Kienberger 04] R. Kienberger, E. Goulielmakis, M. Uiberacker, A. Baltuska, V. Yakovlev, F. Bammer, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher & F. Krausz. *Atomic transient recorder*. Nature, vol. **427**, page 817, 2004.

cité page(s) 6

- [Koppel 84] Koppel, Domcke & Cederbaum. *Multimode molecular-dynamics beyond the Born-Oppenheimer approximation*. Advances in chemical physics, vol. **57**, pages 59–246, 1984.

cité page(s) 63

- [Kraus 12] P. M. Kraus, Y. Arasaki, J. B. Bertrand, S. Patchkovskii, P. B. Corkum, D. M. Villeneuve, K. Takatsuka & H. J. Wörner. *Time-resolved high-harmonic spectroscopy of nonadiabatic dynamics in NO₂*. Phys. Rev. A, vol. **85**, page 043409, Apr 2012.

cité page(s) 74

- [Kurkal 03] Vandana Kurkal, Paul Fleurat-Lessard & Reinhard Schinke. *NO[_{sub} 2] : Global potential energy surfaces of the ground (1^2A_1) and the first excited (1^2B_2) electronic states*. The Journal of Chemical Physics, vol. **119**, no. 3, pages 1489–1501, 2003.

cité page(s) 50

- [Laruelle 09] Fabrice Laruelle, Séverine Boyé-Péronne, Dolores Gauyacq & Jacques Liévin. *Revisiting Mulliken's Concepts about Rydberg States and Rydberg–Valence Interactions from Large-Scale Ab Initio Calculations on the Acetylene Molecule†*. The Journal of Physical Chemistry A, vol. **113**, no. 47, pages 13210–13220, 2009.

- PMID : 19639976.
cité page(s) 162
- [Levenson 82] Levenson. Introduction to nonlinear laser spectroscopy. Academic, 1982.
cité page(s) 48, 55
- [Levine 87] Bernstein Levine. Molecular reaction dynamics and chemical reactivity. Oxford University Press, 1987.
cité page(s) 119
- [Lewenstein 94] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, Anne L’Huillier & P. B. Corkum. *Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields*. Phys. Rev. A, vol. **49**, pages 2117–2132, Mar 1994.
cité page(s) 3, 5, 15, 16, 19
- [Lewenstein 95] M. Lewenstein, P. Salieres & A. L’Huillier. *Phase of the atomic polarization in high-order harmonic generation*. Phys. Rev. A, vol. **52**, no. 6, pages 4747–4754, 1995.
cité page(s) 5
- [L’Huillier 93] A. L’Huillier & Ph. Balcou. *High order harmonic generation with a 1-ps 1053-nm laser*. Phys. Rev. Lett., vol. **70**, page 774, 1993.
cité page(s) 5
- [Li 08] Wen Li, Xibin Zhou, Robynne Lock, Serguei Patchkovskii, Albert Stolow, Henry C. Kapteyn & Margaret M. Murnane. *Time-Resolved Dynamics in N₂O₄ Probed Using High Harmonic Generation*. Science, vol. **322**, no. 5905, pages 1207–1211, 2008.
cité page(s) 28, 48, 180
- [Löffler 96] P. Löffler, D. Lacombe, A. Ross, E. Wrede, L. Schnieder & K.H. Welge. *Photofragment action spectroscopy of the acetylene molecule in the vacuum ultraviolet*. Chemical Physics Letters, vol. **252**, no. 5–6, pages 304–310, 1996.
cité page(s) 161, 162, 163
- [Mairesse 03] Y. Mairesse, A. de Bohan, L. J. Frasinski, H. Merdji, L. C. Dinu, P. Monchicourt, P. Breger, M. Kovacev, R. Taïeb, B. Carré, H. G. Muller, P. Agostini & P. Salières. *Attosecond Synchronization of High-Harmonic Soft X-rays*. Science, vol. **302**, page 1540, 2003.
cité page(s) 6, 28
- [Mairesse 05] Y. Mairesse, O. Gobert, P. Breger, H. Merdji, P. Meynadier, P. Monchicourt, M. Perdrix, P. Salières & B. Carré. *High Harmonic XUV Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction*. Phys. Rev. Lett., vol. **94**, page 173903, 2005.
cité page(s) 6, 30
- [Mairesse 08] Y. Mairesse, D. Zeidler, N. Dudovich, M. Spanner, J. Levesque, D. M. Villeneuve & P. B. Corkum. *High-Order Harmonic Transient Grating Spectroscopy in a Molecular Jet*. Physical Review Letters, vol. **100**, no. 14, page 143903, 2008.
cité page(s) 28, 48, 55, 56, 180

- [Mairesse 10] Y Mairesse, N Dudovich, D Zeidler, M Spanner, D M Villeneuve & P B Corkum. *Phase sensitivity of high harmonic transient grating spectroscopy*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. **43**, no. 6, page 065401, 2010.
cité page(s) 56, 180
- [McPherson 87] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. McIntyre, K. Boyer & C. K. Rhodes. *Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases*. J. Opt. Soc. Am. B, vol. **4**, page 595, 1987.
cité page(s) 1, 5
- [Meier 02] Christoph Meier & Volker Engel. *Time-resolved photoelectron spectroscopy of molecular dissociation : Classical trajectory versus quantum wave-packet calculations*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. **4**, pages 5014–5019, 2002.
cité page(s) 51
- [Mével 93] Eric Mével, Pierre Breger, Rusty Trainham, Guillaume Petite, Pierre Agostini, Arnold Migus, Jean-Paul Chambaret & Andre Antonetti. *Atoms in strong optical fields : Evolution from multiphoton to tunnel ionization*. Phys. Rev. Lett., vol. **70**, pages 406–409, Jan 1993.
cité page(s) 9
- [Mével 00] E. Mével, E. Constant, D. Garzella, P. Breger, C. Dorrer, C. LeBlanc, F. Salin & P. Agostini. Optimizing high order harmonic generation in absorbing gases. Multiphoton Processes : ICOMP VIII, 8th International Conference, 2000.
cité page(s) 24, 25
- [Moore 91] H. Moore, Christopher C. Davis & Michael A. Coplan. Building scientific apparatus. Allan M. Wylde, Perseus Books, 1991.
cité page(s) 89, 92
- [Mordaunt 94] H. Mordaunt & N. R. Ashfold. *Near ultraviolet photolysis of C₂H₂ : A precise determination of D₀(HCC - H)*. The Journal of Chemical Physics, vol. **101**, no. 3, pages 2630–2631, 1994.
cité page(s) 161
- [Mordaunt 98] David H. Mordaunt, Michael N. R. Ashfold, Richard N. Dixon, Peter Löffler, Ludger Schnieder & Karl H. Welge. *Near threshold photodissociation of acetylene*. The Journal of Chemical Physics, vol. **108**, no. 2, pages 519–526, 1998.
cité page(s) 162
- [Muller 02] H. G. Muller. *Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions*. Appl. Phys. B, vol. **74**, page S17, 2002.
cité page(s) 32, 132
- [Okabe 75] H. Okabe. *Photodissociation of acetylene and bromoacetylene in the vacuum ultraviolet : Production of electronically excited C₂H*

- and C₂*. The Journal of Chemical Physics, vol. **62**, no. 7, pages 2782–2787, 1975.
cité page(s) 161
- [Perelemov 66] A.M. Perelemov, V.S. Popov & M.V. Terent'ev. Sov. Phys. JETP, vol. **23**, page 924, 1966.
cité page(s) 18
- [Perić 84] Miljenko Perić, Robert J. Buenker & Sigrid D. Peyerimhoff. *Theoretical study of the U.V. spectrum of acetylene*. Molecular Physics, vol. **53**, no. 5, pages 1177–1193, 1984.
cité page(s) 162
- [Popmintchev 12] Tenio Popmintchev, Ming-Chang Chen, Dimitar Popmintchev, Paul Arpin, Susannah Brown, Skirmantas Ališauskas, Giedrius Andriukaitis, Tadas Balčiunas, Oliver D. Mücke, Audrius Pugzlys, Andrius Baltuška, Bonggu Shim, Samuel E. Schrauth, Alexander Gaeta, Carlos Hernández-García, Luis Plaja, Andreas Becker, Agnieszka Jaron-Becker, Margaret M. Murnane & Henry C. Kapteyn. *Bright Coherent Ultrahigh Harmonics in the keV X-ray Regime from Mid-Infrared Femtosecond Lasers*. Science, vol. **336**, no. 6086, pages 1287–1291, 2012.
cité page(s) 5, 14
- [Rattigan 97] Oliver Rattigan, Dudley E. Shallcross & R. Anthony Cox. *UV absorption cross-sections and atmospheric photolysis rates of CF₃I, CH₃I, C₂H₅I and CH₂ICl*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., vol. **93**, pages 2839–2846, 1997.
cité page(s) 45
- [Reintjes 76] J. Reintjes, R. C. Eckardt, C. Y. She, N. E. Karangelen, R. C. Elton & R. A. Andrews. *Generation of Coherent Radiation at 53.2 nm by Fifth-Harmonic Conversion*. Phys. Rev. Lett., vol. **37**, pages 1540–1543, Dec 1976.
cité page(s) 5
- [Roscoe] H. K. Roscoe & A. K. Hind. *The equilibrium constant of NO₂ with N₂O₄ and the temperature dependence of the visible spectrum of NO₂ : A critical review and the implications for measurements of NO₂ in the polar stratosphere*. Journal of Atmospheric Chemistry, vol. **16**, no. 3, pages 257–276.
cité page(s) 59
- [Rouzee 07] A. Rouzee, V. Renard, S. Guerin, O. Faucher & B. Lavorel. *Optical gratings induced by field-free alignment of molecules*. Phys. Rev. A, vol. **75**, page 013419, 2007.
cité page(s) 55
- [Ruf 12a] H. Ruf. *Dynamique moléculaire par imagerie attoseconde*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2012.
cité page(s) 40

- [Ruf 12b] H. Ruf, C. Handschin, A. Ferré, N. Thiré, J. B. Bertrand, L. Bonnet, R. Cireasa, E. Constant, P. B. Corkum, D. Descamps, B. Fabre, P. Larregaray, E. Mével, S. Petit, B. Pons, D. Staedter, H. J. Wörner, D. M. Villeneuve, Y. Mairesse, P. Halvick & V. Blanchet. *High-harmonic transient grating spectroscopy of NO₂ electronic relaxation*. The Journal of Chemical Physics, vol. **137**, no. 22, page 224303, 2012.
cité page(s) 3, 28, 48, 49, 57
- [Ruf 13] H. Ruf, C. Handschin, R. Cireasa, N. Thiré, A. Ferré, S. Petit, D. Descamps, E. Mével, E. Constant, V. Blanchet, B. Fabre & Y. Mairesse. *Inhomogeneous High Harmonic Generation in Krypton Clusters*. Phys. Rev. Lett., vol. **110**, page 083902, Feb 2013.
cité page(s) 181
- [Salières 95] P. Salières, A. L’Huillier & M. Lewenstein. *Coherence control of high-order harmonics*. Phys. Rev. Lett., vol. **74**, no. 19, pages 3776–3779, 1995.
cité page(s) 5, 18
- [Salières 99] P. Salières, A. L’Huillier, Ph. Antoine & M. Lewenstein. *Study of the spatial and temporal coherence of high-order harmonics*. Adv. At. Mol. Opt. Phys., vol. **41**, page 83, 1999.
cité page(s) 2, 5
- [Sanrey 06] Michaël Sanrey & Marc Joyeux. *Quantum mechanical and quasi-classical investigations of the time domain nonadiabatic dynamics of NO₂ close to the bottom of the X²A₁-A²B₂ conical intersection*. The Journal of Chemical Physics, vol. **125**, no. 1, page 014304, 2006.
cité page(s) 50
- [Sansone 06] G. Sansone, E. Benedetti, F. Calegari, C. Vozzi, L. Avaldi, R. Flammini, L. Poletto, P. Villoresi, C. Altucci, R. Velotta, S. Stagira, S. De Silvestri & Nisoli M. *Isolated Single-Cycle Attosecond Pulses*. Science, vol. **314**, page 443, 2006.
cité page(s) 6, 30
- [Santoro 99] Fabrizio Santoro & Carlo Petrongolo. *Nonadiabatic wave packet dynamics of NO₂ on the X²A’A²A’ conical intersection*. The Journal of Chemical Physics, vol. **110**, no. 9, pages 4419–4427, 1999.
cité page(s) 48
- [Santoro 00] Fabrizio Santoro, Carlo Petrongolo, Giovanni Granucci & Maurizio Persico. *Quantum and semiclassical dynamics of the Franck-Condon wave packet on the coupled potential surfaces of the X²A’A²A’ conical intersection*. Chemical Physics, vol. **259**, no. 2–3, pages 193–200, 2000.
cité page(s) 50
- [Schafer 93] K. J. Schafer, Baorui Yang, L. F. DiMauro & K. C. Kulander. *Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff*. Phys.

- Rev. Lett., vol. **70**, no. 11, pages 1599–1602, 1993.
cité page(s) 3, 10
- [Schnürer 99] M. Schnürer, Z. Cheng, M. Hentschel, G. Tempea, P. K lman, T. Brabec & F. Krausz. *Absorption-Limited Generation of Coherent Ultrashort Soft-X-Ray Pulses*. Phys. Rev. Lett., vol. **83**, pages 722–725, Jul 1999.
cité page(s) 22, 25
- [Schyja 98] V. Schyja, T. Lang & H. Helm. *Channel switching in above-threshold ionization of xenon*. Phys. Rev. A, vol. **57**, pages 3692–3697, May 1998.
cité page(s) 140
- [Seres 05] J. Seres, E. Seres, A. J. Verhoef, G. Tempea, C. Streli, P. Wobrauschek, V. Yakovlev, A. Scrinzi, C. Spielmann & F. Krausz. *Source of coherent kiloelectronvolt X-rays*. Nature, vol. **433**, no. 7026, pages 596–596, 2005.
cité page(s) 5, 13
- [Smirnova 09a] Olga Smirnova, Yann Mairesse, Serguei Patchkovskii, Nirit Dudovich, David Villeneuve, Paul Corkum & Misha Yu. Ivanov. *High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules*. Nature, vol. **460**, page 972, 2009.
cité page(s) 27, 28
- [Smirnova 09b] Olga Smirnova, Serguei Patchkovskii, Yann Mairesse, Nirit Dudovich & Misha Yu. Ivanov. *Strong-field control and spectroscopy of attosecond electron-hole dynamics in molecules*. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. **106**, no. 39, pages 16556–16561, 2009.
cité page(s) 69
- [Smith 88] L. M. Smith, D. R. Keefer & S.I. Sudharsanan. *Abel inversion using transform techniques*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. **39**, no. 5, pages 367–373, 1988.
cité page(s) 88
- [Sola 06] I. J. Sola, E. M vel, L. Elouga, E. Constant, V. Strelkov, L. Polletto, P. Villoresi, E. Benedetti, J.-P. Caumes, S. Stagira, C. Vozzi, G. Sansone & M. Nisoli. *Controlling attosecond electron dynamics by phase-stabilized polarization gating*. Nature Physics, vol. **2**, pages 319–322, 2006.
cité page(s) 6, 30
- [Strelkov 08] V. V. Strelkov, E. M vel & E. Constant. *Generation of isolated attosecond pulses by spatial shaping of a femtosecond laser beam*. New Jour. Phys., vol. **10**, page 083040, 2008.
cité page(s) 25, 30
- [Strikland 85] G. Strikland & G. Mourou. *Compression of amplified chirped optical pulses*. Opt. Com., vol. **56**, page 219, 1985.
cité page(s) 32

- [Suto 84] Masako Suto & L. C. Lee. *Quantitative photoexcitation and fluorescence studies of C₂H₂ in vacuum ultraviolet*. The Journal of Chemical Physics, vol. **80**, no. 10, pages 4824–4831, 1984.
cité page(s) 147, 159, 161, 172
- [Taylor 77] K T Taylor. *Photoelectron angular-distribution beta parameters for neon and argon*. Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics, vol. **10**, no. 18, page L699, 1977.
cité page(s) 131
- [Tcherbakoff 03] O. Tcherbakoff, E. Mevel, D. Descamps, J. Plumridge & E. Constant. *Time-gated high-order harmonic generation*. Phys. Rev. A, vol. **68**, no. 4, page 043804, 2003.
cité page(s) 30
- [Tully 90] John C. Tully. *Molecular dynamics with electronic transitions*. The Journal of Chemical Physics, vol. **93**, no. 2, pages 1061–1071, 1990.
cité page(s) 51
- [Van Craen 85] J.C. Van Craen, M. Herman, R. Colin & J.K.G. Watson. *The \tilde{A} - \tilde{X} band system of acetylene : Analysis of medium-wavelength bands, and vibration-rotation constants for the levels $n\ell 3$ ($n = 4-6$), $\ell 2 + n\ell 3$ ($n = 3-5$), and $\ell 1 + n\ell 3$ ($n = 2, 3$)*. Journal of Molecular Spectroscopy, vol. **111**, no. 1, pages 185–197, 1985.
cité page(s) 161
- [Varju 05] K. Varju, Y. Mairesse, B. Carré, M. B. Gaarde, P. Johnsson, S. Kazamias, R. Lopez-Martens, J. Mauritsson, K. J. Schafer, P. Balcou, A. L’Huillier & P. Salières. *Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses*. Journal of Modern Optics, vol. **52**, page 379, 2005.
cité page(s) 18, 19
- [Wagner 06] Nicholas L. Wagner, Andrea Wuest, Ivan P. Christov, Tenio Popmintchev, Xibin Zhou, Margaret M. Murnane & Henry C. Kapteyn. *Monitoring molecular dynamics using coherent electrons from high harmonic generation*. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. **103**, no. 36, pages 13279–13285, 2006.
cité page(s) 28, 48
- [Wahlstrom 93] C.-G. Wahlstrom, J. Larsson, A. Persson, T. Starczewski, S. Svanberg, P. Salières, Ph. Balcou & Anne L’Huillier. *High-order harmonic generation in rare gases with an intense short-pulse laser*. Phys. Rev. A, vol. **48**, no. 6, pages 4709–4720, 1993.
cité page(s) 22
- [Wernet 11] Philippe Wernet, Jérôme Gaudin, Kai Godehusen, Olaf Schwarzkopf & Wolfgang Eberhardt. *Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy with a vacuum-ultraviolet photon source based on laser high-order harmonic generation*. Review of Scientific Instruments, vol. **82**, no. 6, page 063114, 2011.
cité page(s) 40

- [Whitaker 03] Benjamin J. Whitaker. *Imaging in molecular dynamics*. Cambridge University Press, 2003.
cité page(s) 79, 88
- [Wiehle 03] Rolf Wiehle, Bernd Witzel, Hanspeter Helm & Eric Cormier. *Dynamics of strong-field above-threshold ionization of argon : Comparison between experiment and theory*. Phys. Rev. A, vol. **67**, page 063405, Jun 2003.
cité page(s) 140
- [Wiley 55] W. C. Wiley & I. H. McLaren. *Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*. Review of Scientific Instruments, vol. **26**, no. 12, pages 1150–1157, 1955.
cité page(s) 79
- [Wodtke 85] Alec M. Wodtke & Y. T. Lee. *Photodissociation of acetylene at 193.3 nm*. The Journal of Physical Chemistry, vol. **89**, no. 22, pages 4744–4751, 1985.
cité page(s) 161
- [Wörner 10] H. J. Wörner, J. B. Bertrand, D. V. Kartashov, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Following a chemical reaction using high-harmonic interferometry*. Nature, vol. **466**, page 604, 2010.
cité page(s) 48
- [Wörner 11] H. J. Wörner, J. B. Bertrand, B. Fabre, J. Higuët, H. Ruf, A. Dubrouil, S. Patchkovskii, M. Spanner, Y. Mairesse, V. Blanchet, E. Mével, E. Constant, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Conical Intersection Dynamics in NO₂ Probed by Homodyne High-Harmonic Spectroscopy*. Science, vol. **334**, no. 6053, pages 208–212, 2011.
cité page(s) 3, 28, 48, 49, 64, 66, 69, 70, 74, 179
- [Yang 93] Baorui Yang, K. J. Schafer, B. Walker, K. C. Kulander, P. Agostini & L. F. DiMauro. *Intensity-dependent scattering rings in high order above-threshold ionization*. Phys. Rev. Lett., vol. **71**, pages 3770–3773, Dec 1993.
cité page(s) 140
- [Yoshino 70] Kouichi Yoshino. *Absorption Spectrum of the Argon Atom in the Vacuum-Ultraviolet Region*. J. Opt. Soc. Am., vol. **60**, no. 9, pages 1220–1229, Sep 1970.
cité page(s) 154
- [Zamith 03] S. Zamith, V. Blanchet, B. Girard, J. Andersson, S. L. Sorensen, I. Hjelte, O. Björneholm, D. Gauyacq, J. Norin, J. Mauritsson & A. L’Huillier. *The predissociation of highly excited states in acetylene by time-resolved photoelectron spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, vol. **119**, no. 7, pages 3763–3773, 2003.
cité page(s) 162
- [Zhang 10] Yongwei Zhang, Kaijun Yuan, Shengrui Yu, David H. Parker & Xueming Yang. *Photodissociation dynamics of acetylene via the C¹*

Pi_u electronic state. The Journal of Chemical Physics, vol. **133**,
no. 1, page 014307, 2010.

cité page(s) [162](#)