



HAL
open science

Dynamiques des processus élémentaires dans les atomes et molécules - Théorie, simulations et interprétations d'expériences de spectroscopie "attoseconde"

Jérémie Caillat

► **To cite this version:**

Jérémie Caillat. Dynamiques des processus élémentaires dans les atomes et molécules - Théorie, simulations et interprétations d'expériences de spectroscopie "attoseconde". Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2015. tel-04398478

HAL Id: tel-04398478

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04398478v1>

Submitted on 16 Jan 2024

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

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

Copyright

UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

candidature à

l'HABILITATION À DIRIGER LES RECHERCHES

spécialité

CHIMIE ANALYTIQUE, PHYSIQUE et THÉORIQUE

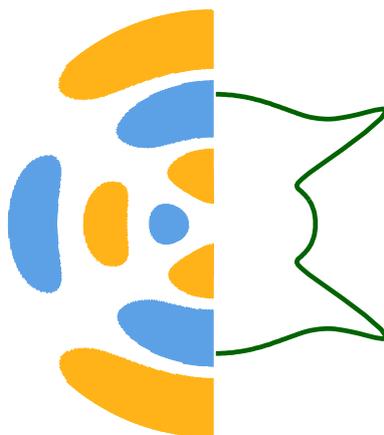
présentée par

Jérémie CAILLAT

**Dynamiques des processus élémentaires
dans les atomes et molécules**

—

**Théorie, simulations et interprétations d'expériences
de spectroscopie "attoseconde"**



soutenue le 3 décembre 2015 devant le jury composé de

Henri BACHAU	Professeur, Université de Bordeaux	
Christian BORDAS	Directeur de Recherche, Université de Lyon 1	<i>rapporteur</i>
Benoît CHAMPAGNE	Professeur, Université de Namur	<i>rapporteur</i>
Éric CHARRON	Professeur, Université Paris Sud	<i>rapporteur</i>
Danielle DOWEK	Directrice de Recherche, Université Paris Sud	
Richard TAÏEB	Directeur de Recherche, CNRS	
Rodolphe VUILLEUMIER	Professeur, Université Pierre et Marie Curie	<i>président</i>

Table des matières

Avant-propos	5
1 Présentation générale des activités d’enseignement et de recherche	7
1.1 Déroulement de carrière	7
1.2 Activités pédagogiques	8
1.3 15 ans d’attosciences	10
1.3.1 Collisions atomiques et moléculaires	10
1.3.2 Dynamique corrélée des systèmes polyélectroniques en champs laser intenses	14
1.3.3 Dynamique de fragmentation d’agrégats de gaz rare en champ IR modéré	16
1.3.4 Génération d’harmoniques d’ordres élevés	18
1.3.5 Contrôle cohérent d’impulsions XUV attoseconde	20
1.3.6 Spectroscopies “auto-sonde”	21
1.3.7 Reconstruction tomographique d’orbitales moléculaires	23
1.3.8 Tests et amélioration des modèles pour la GHOE dans les mo- lécules	27
1.3.9 Dynamiques de photoémission	34
1.3.10 Au sujet des méthodologies	37
1.4 Projets de recherche	38
2 Le temps et la mécanique quantique	43
2.1 Temps vs. énergie	43
2.2 Outils d’analyse de la mécanique ondulatoire : le formalisme de Wigner	45
2.2.1 Dynamique d’un paquet d’onde	46
2.2.2 Analyse des états stationnaires	48
2.2.3 Dans “retard de groupe”	49
3 Dynamiques des processus élémentaires : la photoémission revisitée	51
3.1 Contributions à la phase d’ionisation	51
3.2 Méthodes numériques	53
3.2.1 Principaux systèmes modèles	53

3.2.2	Approche dépendant du temps	56
3.2.3	Approche indépendante du temps	57
3.2.4	Développements en ondes partielles	58
3.3	Dynamique de diffusion	58
3.3.1	Représentation et analyse du continuum d'ionisation	59
3.3.2	Résolution temporelle vs. résolution spectrale	61
3.3.3	Rôle de l'état initial	67
3.3.4	Ionisation anisotrope	67
3.4	Dynamique de transition à 2 photons	73
3.4.1	Origine formelle du retard de transition	73
3.4.2	Méthodes numériques adaptées	77
3.4.3	Influence de l'état intermédiaire	78
3.5	Mesures interférométriques	82
3.5.1	La méthode RABBIT	83
3.5.2	Simulations numériques du RABBIT	90
3.5.3	RABBIT et dynamique de transition	93
3.6	Résumé	95
4	Dynamique d'ionisation dans la molécule de N₂	99
4.1	Molécule modèle	99
4.1.1	Hamiltonien	100
4.1.2	Optimisation des potentiels modèles	101
4.1.3	Structure et dynamique	101
4.2	Analyse RABBIT	102
4.2.1	Spectres de photoélectrons	102
4.2.2	Phases RABBIT	104
4.2.3	Retards de transition	108
4.3	Perspectives de l'étude	112
A	Le théorème de Stone–von Neumann	113
B	Représentation et analyse du continuum	115
B.1	Développement en ondes partielles à 1D	115
B.2	Normalisation numérique des fonctions du continuum	117
B.3	Calcul des déphasages “courte portée”	121
C	Un modèle simple et polyvalent pour les dynamiques vibroniques corrélées	123
	Bibliographie	127

Avant-propos

Ce document présente mes activités d'enseignement et de recherche, depuis ma thèse (soutenue en juin 2003) jusqu'à aujourd'hui. Je suis actuellement Maître de Conférences au Laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement de l'Université Pierre et Marie Curie (LCPMR, UMR 7614 du CNRS). J'effectue la majeure partie de mon enseignement à l'UFR de Chimie de l'UPMC, et ma recherche dans l'équipe *Évolution temporelle de systèmes quantiques en champs intenses* dirigée par Richard Taïeb (Directeur de Recherche au CNRS) au LCPMR, avec Alain Dubois (Professeur UPMC) et Alfred Maquet (Professeur émérite UPMC).

Mon activité de recherche est axée sur l'étude théorique des dynamiques électroniques et nucléaires prenant place dans les atomes et molécules, à l'échelle de l'atto-seconde (le milliardième de milliardième de seconde). Deux grandes thématiques sont développées dans le groupe : l'étude des processus électroniques se produisant lors de collisions atomiques et moléculaires, coordonnée par Alain Dubois et sur laquelle à porté mon travail de thèse, et l'étude des dynamiques des processus élémentaires dans les atomes et molécules en interaction avec du rayonnement, coordonnée par Richard Taïeb et constituant le thème principal de mes travaux récents.

Une Habilitation à Diriger les Recherches consiste à mettre en perspective l'ensemble des activités menées sur plusieurs années – de l'obtention du diplôme de docteur jusqu'à la date de rédaction. Cela prend habituellement la forme d'une revue détaillée des différents thèmes de recherche et des principaux résultats, suivie d'une sélection d'articles représentatifs. J'ai fait le choix atypique de faire suivre le passage en revue de mes activités d'enseignement et de recherche et la présentation de mes projets dans un premier chapitre, par l'exposé d'un sujet particulier sur lequel ont porté mes recherches : l'étude des dynamiques de photoémission.

Ce choix est motivé par plusieurs raisons. Il s'agit d'un sujet auquel j'ai consacré mes travaux les plus récents. Il porte par ailleurs sur un des processus fondamentaux les plus étudiés de la physique atomique et moléculaire. Enfin, le travail effectué lors de cette étude couvre une grande partie des aspects variés de l'activité de théoricien : développements analytiques, méthodologies et programmation, simulations et travail d'interprétation, le tout en étroite collaboration avec des collègues expérimentateurs. Les chapitres 2 à 4 et les annexes A à C sont consacrés à cette étude.

Le chapitre 1.4 présente mes projets de recherche à plus ou moins long terme.

Chapitre 1

Présentation générale des activités d'enseignement et de recherche

Ce chapitre de présentation générale est organisé comme suit : un bref survol du déroulement de ma carrière est donné en section 1.1, la section 1.2 est consacrée à mes activités pédagogiques, et je passe en revue mes principaux travaux de recherche en section 1.3, en faisant ressortir au moins un résultat marquant par thème abordé. Mes projets de recherche sont exposés en section 1.4.

1.1 Déroulement de carrière

J'ai effectué mon doctorat de 1999 à 2003 au LCPMR, sous la direction d'Alain Dubois. Dans le cadre d'une collaboration établie avec le groupe de Jan Petter Hansen à l'Université de Bergen, je me suis rendu à plusieurs reprises en Norvège au cours de ma thèse (6 mois au total), bénéficiant d'un financement européen Marie Curie. J'ai effectué un monitorat de l'UPMC (*Chimie Générale*, 1^e année), ainsi que des vacances à l'université Denis Diderot (*Mathématiques pour biologistes*, 1^e année). J'ai obtenu un poste d'ATER durant l'année universitaire 2002-2003 pour enseigner à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris (depuis devenue Chimie Paris Tech).

De 2003 à 2005, j'ai effectué un stage postdoctoral dans le groupe de Ferenc Krausz à l'Institut de Photonique de l'Université Technologique de Vienne, en Autriche, sous la direction de Armin Scrinzi. Ce séjour de deux ans a été financé par les programmes de recherche autrichiens F016 "ADLIS – Advanced Light Sources" et F011 "AURORA – High Performance Computing".

Je suis Maître de Conférences en Chimie au LCPMR depuis mon retour d'Autriche, en septembre 2005.

Mes activités de recherche ont bénéficié des financements ANR ATTO-SCIENCES (2004 – 2008) et ATTO-WAVE (2009 – 2013) en collaboration avec des équipes d'expérimentateurs du CEA Saclay, du CELIA à Bordeaux et de l'ISMO (Université Pa-

ris Sud), du programme EGIDE VOLUBILIS (France–Maroc), d'un projet SIRSES du 7^e PRCD (*Dynamics of weakly bound quantum systems*), et d'un financement du programme de coopération ECOS–MINCYT (A07E04 *Phénomènes d'interférences électroniques de type Young lors des processus d'ionisation et d'auto-ionisation induits par impact d'ions sur des atomes et des molécules*) en collaboration avec le CIMAP–ENSI de Caen et le Centro Atómico de l'Université de Bariloche (Argentine), et des LABEX PLASPAR et MICHEM, ce dernier ayant notamment financé les stages post-doctoraux de Roland Guichard (2012–2013) dans notre groupe et de Emanuele Coccia (2014–2015) dans un projet copiloté avec Eleonora Luppi du LCT (UPMC, UMR 7616 du CNRS).

1.2 Activités pédagogiques

Il me tient à cœur de considérer sur le même pied d'égalité les deux composantes de mon métier, enseignement et recherche, que j'aborde avec le même enthousiasme. Ces deux facettes comportent d'ailleurs bien plus de recouvrements que ne le suggère la présence du – dans l'intitulé *enseignant–chercheur*, à leur bénéfice mutuel. Je dois préciser qu'il s'agit d'une position d'autant plus agréable à vivre au quotidien qu'elle est partagée par l'ensemble des membres du groupe (CNRS et UPMC), comme en témoigne notamment l'accueil de nombreux stagiaires.

Mes activités pédagogiques regroupent l'enseignement présentiel même, la coordination d'une unité d'enseignement (UE) majeure de L1, la participation à la mise en place d'UE de la maquette pédagogique 2014–2018 de l'UPMC, et l'encadrement d'étudiants de divers niveaux en stage de laboratoire.

Disciplines enseignées

J'ai jusqu'à présent dédié la majeure partie de mon temps d'enseignement à la Licence, en Travaux Pratiques, en Travaux Encadrés et en Cours Magistraux.

Une part de ces enseignements concerne des disciplines proches de ma spécialisation, à savoir la description quantique de la structure et la dynamique des espèces chimiques, dans les UE LC202 *Atomistique et liaisons chimiques* de l'UPMC (jusqu'en 2013) et CHIM-A01-S1 *Introduction à la mécanique quantique* du Parcours Prédoctoral en Chimie de l'ENS.

Une grande partie est par ailleurs consacrée à l'enseignement de chimie générale, dans l'UE 1C001 *Chimie : Structure et Réactivité* (anciennement LC101 *Introduction à la chimie*). Cette UE me fournit l'occasion de sortir du quotidien de recherche à plus d'un titre, puisqu'en outre d'y enseigner divers domaines de la chimie, j'en assure la coordination et j'ai participé à son élaboration lors du récent renouvellement de maquette pédagogique de l'UPMC. De plus, j'interviens depuis cette année dans l'UE 2C005 *Spectroscopies et séparations*.

Coordination d'UE

J'ai coordonné l'UE LC101/1C001 de 2008 à maintenant. Cette UE majeure de première année de Licence est actuellement suivie par environ 1800 étudiants et mobilise près de 80 enseignants dans une vingtaine de sections, chaque année.

Je suis chargé de coordonner le planning de l'UE tout au cours du semestre : attribution des groupes de TE et TP aux enseignants intervenant dans l'UE, organisation des interrogations écrites comptant pour le contrôle continu et de l'examen final, et gestion des plus ou moins gros (mais toujours nombreux) imprévus. Par le biais de cette activité, j'ai été et je suis en contact régulier (au moins par email !) avec un grand nombre de collègues de l'UFR.

Ceci est fait en étroite collaboration avec le responsable d'UE (Alain Dubois pour le LC101 et Christophe Petit pour le 1C001), Sophie Neveu, en charge d'établir les emplois du temps "étudiants", Céline Sayag, pour la commission de répartition des enseignants de l'UFR de Chimie, Frank Ferreira, chargé de la coordination du contenu des TE et TP, Benoît Tremblay, responsable de la plateforme de TP, sans oublier Maria Costa Slimani qui assure le secrétariat de Chimie pour le L1 et vers qui convergent nombreux de nos casse-tête.

Renouvellement de la maquette d'enseignement

Je participe activement à des comités pédagogiques chargés de renouveler la maquette d'enseignement de Licence depuis le printemps 2012 – avec une forte contrainte d'articulation des UE toutes disciplines confondues sur une base d'acquis/prérequis.

J'ai notamment collaboré à l'établissement du programme de l'UE 1C001, orchestré par Christophe Petit. Il s'agit d'un programme relativement vaste, allant de l'atomistique à la présentation des principaux modèles de structure et réactivité en chimie, et s'achevant sur une introduction à la cinétique chimique. Le comité pédagogique est régulièrement réuni pour un suivi attentif et un ajustement du contenu en fonction des retours et de l'évolution des programmes du lycée. Je participe à la rédaction du fascicule de TE, notamment des exercices d'atomistiques en compagnie de Jérôme Palaudoux et Loïc Journal. L'UE est ouverte depuis l'année universitaire 2013–2014.

Je fais aussi actuellement partie des comités pédagogiques des UE 3C001 *Mécanique quantique et spectroscopies* (piloté par Alain Dubois) et 3C007 *Initiation à la programmation scientifique* (copiloté par Rodolphe Vuilleumier et Johannes Richardi), dont les ouvertures sont prévues pour la rentrée 2015–2016.

Enseignement et recherche : encadrement de stages et thèses

Depuis mon arrivée dans le groupe, j'encadre chaque année des étudiants, provenant de l'UPMC, de l'ENS ou de l'extérieur, pour des stages de recherche obligatoires

ou libres. Les stages portent tous sur l'initiation à la programmation scientifique (principalement pour décrire la structure et la dynamique de systèmes quantiques), tant sur le plan méthodologie que sur l'utilisation des programmes pour l'étude de problèmes physico-chimiques et l'interprétation critique des résultats. Nous disposons d'une variété de sujets adaptés à l'accueil d'étudiants de différents niveaux (Licence à Master), exercices académiques ou sujets de recherche d'actualité dans le groupe.

J'ai par ailleurs participé à l'encadrement de plusieurs doctorants de l'équipe. Je vais en outre co-diriger, avec Richard Taïeb, les thèses de Marie Labeye et Antoine Desrier, financées à partir de septembre 2015.

1.3 15 ans d'attosciences

Les attosciences s'intéressent aux dynamiques prenant place à l'échelle des attosecondes ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$). Il s'agit en quelque sorte de l'échelle temporelle "ultime" pour la chimie, puisqu'elle est caractéristique du mouvement des électrons et noyaux légers dans les atomes et molécules (à titre indicatif, la période de révolution de l'électron sur la première orbite de Bohr de l'hydrogène est de 150 as environ).

La théorie donne en principe accès à l'attoseconde depuis que la mécanique quantique existe. Les études menées dans le groupe sur les collisions atomiques et moléculaires consistent ainsi à simuler les dynamiques électroniques à cette échelle, pour au final calculer des sections efficaces, par exemple à comparer avec l'expérience. Il a toutefois fallu attendre que les techniques expérimentales permettent d'atteindre de telles résolutions temporelles spectaculaires pour que les attosciences soient considérées comme un domaine en soi. Cet avènement a été marqué par les premières caractérisations d'impulsions de lumière de durées "attosecondes" en 2001. Mes activités de recherche se sont ainsi développées en parallèle de ce domaine émergent, auquel notre groupe a apporté des contributions importantes.

La liste de mes publications constitue les références [1–32] de la bibliographie en page 140.

1.3.1 Collisions atomiques et moléculaires

L'étude des processus électroniques se produisant au cours de collisions atomiques et moléculaires est une thématique portée dans notre groupe par Alain Dubois. Les travaux menés s'articulent autour du développement et de l'utilisation d'un code simulant ces processus, pour des collisions entre ions, atomes et/ou molécules à des énergies d'impact de l'ordre du keV/u¹. Ceci correspond à des vitesses de collision

1. Il est usuel de ramener l'énergie relative des particules lourdes à leur masse réduite, exprimée en unité de masse atomique u . L'énergie "massique" de collision E_{col} , exprimée en keV/u et la vitesse de collision \mathcal{V} exprimée en unité atomique ($1 \text{ u.a. de vitesse} = 2188 \text{ km.s}^{-1}$) vérifient alors la relation $E_{\text{col}} = 24.98\mathcal{V}^2$.

de l'ordre du millier de km.s^{-1} , et ramené à la taille typique d'un atome (quelques Å), à des "temps de collision" s'exprimant en attosecondes. De telles collisions, qui ont lieu notamment dans les plasmas de laboratoires [3, 33] ou astrophysiques, constituent un domaine de référence pour l'étude fondamentale de la dynamique quantique des systèmes à plusieurs corps [34].

Il s'agit d'un régime d'interaction largement non perturbatif, pour lequel il faut considérer simultanément tous les processus électroniques susceptibles de se produire : excitation, transfert (ou capture) et ionisation, ainsi que les processus polyélectroniques corrélés tels qu'excitation multiple, transfert-excitation, transfert-ionisation ...

Méthodologie

Le principal code développé dans le groupe, sous ses nombreuses variantes, repose sur une approximation semi-classique, justifiée dans la gamme d'énergie considérée [35, 36]. Le mouvement relatif des noyaux est décrit classiquement par une *trajectoire*, et celui des électrons est décrit par la mécanique quantique. Le cœur du code consiste donc à résoudre numériquement et *non perturbativement* l'équation de Schrödinger *dépendant du temps* pour le(s) électron(s) soumis au potentiel en mouvement des noyaux.

Le formalisme employé est très semblable à celui utilisé dans les méthodes standard de chimie quantique, puisqu'il repose sur un développement de type LCAO de la fonction d'onde électronique [36] dans un traitement de type interaction de configuration *dépendant du temps* (TDCI). Son implémentation pour les collisions se distingue toutefois au moins par deux points importants :

- Les orbitales de base doivent être optimisées pour décrire les spectres des partenaires de collisions sur une large gamme d'énergie.
- Le mouvement relatif des centres auxquelles se réfèrent les différentes fonctions de base est pris en compte par le facteur de phase (ETF) de la forme [34, 37]

$$\mathcal{F}(\vec{r}, t) = e^{i[m_e \vec{V} \cdot \vec{r} - (m_e V^2/2)t]/\hbar}, \quad (1.1)$$

où \vec{V} est la vitesse relative du projectile à la cible, \vec{r} la position de l'électron considéré – l'origine étant ici arbitrairement choisie sur la cible. Ce facteur garantit l'invariance galiléenne rigoureuse des résultats. Il complique néanmoins considérablement l'évaluation des intégrales intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

En conséquent, cette méthode permet actuellement de décrire de façon convergée la dynamique des systèmes ne comprenant que peu d'électrons actifs – alors que les calculs de structure standard de la chimie quantique permettent de décrire avec précision les systèmes polyélectroniques étendus. Une autre limitation notable de la méthode réside dans la description du continuum d'ionisation : les fonctions de bases étant des

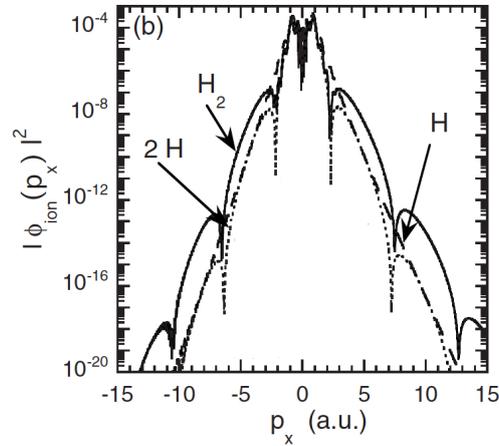


FIGURE 1.1 – Spectre d'électron issu de la collision ($E_{\text{col}} = 63 \text{ MeV/u}$) entre une diatomique modèle 1D et un ion fortement chargé ($Z = 34$). Le spectre (H_2 , ligne pleine) présente des minima locaux marqués, légèrement asymétriques, que l'on retrouve avec le modèle des atomes indépendants pour la molécule cible (2H , pointillés), mais absents d'une collision ion-atome simple (H , tirets). La présence de ces structures et leurs localisations s'expliquent bien avec un modèle simple d'interférences à deux centres. Figure extraite de la publication [10].

orbitales localisées, elles ne peuvent décrire qu'au mieux qualitativement les processus d'ionisation. De tels pseudo-états d'énergies positives s'avèrent toutefois très utiles pour jouer le rôle d'"absorbants" et parvenir à des résultats convergés pour les processus d'excitation et de capture.

En dépit de ces limitations, l'approche semi-classique combinée au développement LCAO avec ETF est incontestablement la plus adaptée à la description des collisions dans la gamme du keV/u. Le code développé dans le groupe, maintenant capable de traiter des systèmes polyélectroniques, est unique en son genre. Utilisé en parallèle de modèles simples conçus pour l'interprétation et la validation des résultats au cas par cas, il a fait preuve de son efficacité dans de nombreuses études.

Principales contributions

Le traitement théorique des processus électroniques au cours collisions atomiques et moléculaires est l'objet de mon doctorat, sur lequel je ne reviendrai pas en détail ici. Ces travaux ont donné lieu aux publications [1–4, 7, 8]. L'étude des collisions s'est depuis poursuivie dans le groupe au cours de différentes thèses de doctorat dirigées par Alain Dubois. Un effort particulier a été fourni pour développer le code vers la prise en compte des systèmes polyélectroniques corrélés. Je passe en revue ci-dessous les travaux auxquels j'ai principalement contribué.

L'axe directeur de la thèse de Nicolas Sisourat (2005–2008) a été la mise en évidence d'effets d'interférences lors des collisions atomiques et moléculaires [38]. Nous avons par exemple, à l'aide d'un modèle à dimensions réduites, expliqué l'apparition de structures dans les sections efficaces d'ionisation résolues en énergie d'électron, pour des collisions entre H_2 et des ions fortement chargés et rapides (typiquement Kr^{34+} à des énergies de collisions de l'ordre du MeV/u [39]). En effet, un développement LCAO de la fonction d'onde de la cible moléculaire permet de considérer l'ionisation comme un processus cohérent provenant d'un atome ou de l'autre. Des interférences destructives dans l'émission le long de l'axe internucléaire sont alors attendues dès que la longueur d'onde de de Broglie de l'électron éjecté λ_e est une fraction entière de la distance internucléaire R . Une asymétrie avant/arrière (par rapport au sens de propagation du projectile) observée dans les résultats de simulations s'explique en outre par le temps $\delta t = R/\mathcal{V}$ qu'il faut au projectile pour parcourir à la vitesse \mathcal{V} la distance R séparant les deux centres "émetteurs" de la cible. Pour une vitesse de collision $\mathcal{V} = 50$ u.a. (soit une énergie de 63 MeV/u) et une distance internucléaire $R = 1.4$ u.a., ce retard δt atteint la valeur extraordinairement faible de 0.7 as ! Ce simple modèle prédit des interférences destructives asymétriques dans sections efficaces différentielles, aux quantités de mouvement de l'électron $p_x = m_e v_x$ vérifiant :

$$|p_x| \pm \frac{p_x^2}{2\mathcal{V}} = \frac{(2n+1)\pi}{R} \quad (n \in \mathbb{N}). \quad (1.2)$$

Les signatures de telles interférences s'observent effectivement dans les calculs *ab initio* et les mesures expérimentales (voir par exemple [40]), notamment l'asymétrie résultant du retard "attoseconde" δt . Ces résultats sont reportés dans l'article [10]. Nicolas Sisourat, lors de son doctorat puis après son embauche en tant que Maître de Conférences, a par ailleurs supervisé l'extension aux systèmes à 2 électrons du code semi-classique sur lequel avait porté mon travail de thèse.

La simulation et l'étude des processus polyélectroniques au cours des collisions a notamment fait l'objet des thèses de Ingjald Pilskog [41] (2008–2011) et de Gabriel Labaigt [42] (2011–2014).

Ingjald Pilskog a tout particulièrement étudié les processus de capture vers des états autoionisants du projectile. Afin d'identifier ces derniers parmi les pseudo-états d'énergies positives tenant compte très approximativement du continuum, j'ai proposé une technique consistant à tester le théorème du viriel, reposant sur l'hypothèse que ce théorème est d'autant mieux respecté, avec les bases d'orbitales localisées utilisées (de type GTO), que l'état présente un caractère lié. Les résultats ont fait l'objet de la publication [20].

Gabriel Labaigt a quant-à-lui fourni un travail considérable de développement, dans le but d'aboutir à un programme le plus polyvalent possible. Il a outre eu l'occasion, au cours de sa thèse, d'utiliser ce code ainsi que divers modèles simplifiés pour étudier des processus se produisant dans une grande variété de systèmes, allant jusqu'aux collisions avec des feuillettes de graphène [43]. Ma principale contribution à ce

travail a été de suggérer et superviser l’implémentation de la description des fonctions d’onde polyélectroniques dans le formalisme des diagrammes de Young [44]. Cette approche, où la coordonnée de spin n’apparaît pas explicitement, permet de construire des états polyélectroniques de spin défini en imposant une symétrie de permutation adaptée à la fonction d’onde des coordonnées d’espace (il s’agit d’une extension aux systèmes polyélectroniques de l’équivalence “triplet/singulet” et “antisymétrie/symétrie” valable pour les systèmes bi-électroniques). Le code a notamment été utilisé pour décrire avec précision les processus corrélés de capture de valence et interne dans le système de collision à 3 électrons $H^+ + Li$. Un article présentant la méthodologie et ces résultats est en préparation.

1.3.2 Dynamique corrélée des systèmes polyélectroniques en champs laser intenses

J’ai effectué mon postdoc d’octobre 2003 à août 2005 à l’Institut de Photonique de l’Université Technologique de Vienne (Autriche), dans le groupe alors dirigé par F. Krausz. Ce groupe est connu pour ses contributions pionnières dans le domaine des spectroscopies “attosecondes”, notamment pour avoir développé la technique dite de *streaking*, permettant de caractériser les impulsions XUV attosecondes *uniques* (voir section 1.3.4).

J’ai effectué mon travail dans l’équipe de théoriciens sous la direction de A. Scrinzi, sur le développement et l’application de la méthode Hartree-Fock multiconfigurationnelle dépendant du temps (MCTDHF) pour la description des systèmes polyélectroniques en interaction avec des champs intenses. Le but de cette approche est de fournir une image très complète des dynamiques électroniques corrélées dans des atomes et molécules comportant jusqu’à une dizaine d’électrons actifs, en complément des modèles simples développés jusqu’à présent.

La fonction d’onde polyélectronique ψ est représentée par une combinaison de déterminants de Slater dépendant du temps. Pour un système à f électrons, la fonction MCTDHF s’écrit sous la forme

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_f, t) = \frac{1}{\sqrt{f!}} \sum_{j_1=1}^f \dots \sum_{j_f=1}^f c_{j_1 \dots j_f}(t) \phi_{j_1}(\vec{r}_1, t) \dots \phi_{j_f}(\vec{r}_f, t) \quad (1.3)$$

où les coefficients du développement $c_{j_1 \dots j_f}(t)$ comme les orbitales $\phi_{j_k}(\vec{r}_k, t)$ dépendent du temps. Le principe de Pauli pour les fermions est pris en compte en imposant l’antisymétrie des coefficients $c_{j_1 \dots j_f}(t)$ vis-à-vis des permutations de toute paire d’indices. Il s’agit, comme pour le développement TDCI utilisé en collisions, d’une description “exacte” dans la limite d’un développement infini. La différence majeure avec l’approche TDCI est dans la dépendance temporelle des orbitales. Dans le développement MCTDHF, celles-ci sont en fait des paquets d’ondes permettant de

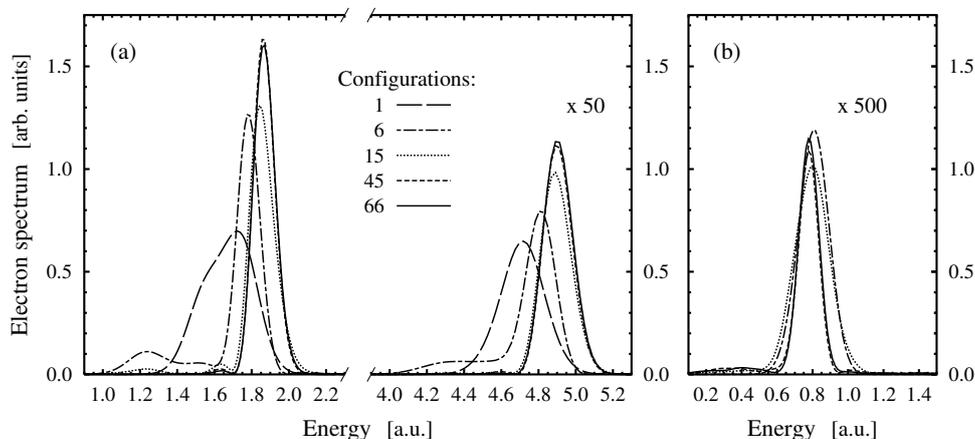


FIGURE 1.2 – Spectre de photoélectrons obtenu par simulation de l’ionisation d’un “atome” biélectronique à 1D par une impulsion XUV ($\lambda = 15$ nm). Deux voies de réactions sont considérées, où l’ion est laissé dans (a) son état fondamental (par absorption de 1 ou 2 photons) ou (b) premier excité. Les simulations ont été effectuées avec la méthode MCTDHF avec un nombre croissant de configurations. Cette figure illustre l’insuffisance d’une approche non corrélée (Hartree-Fock dépendant du temps, 1 configuration), tant qualitativement que quantitativement. La convergence est toutefois atteinte avec un nombre raisonnable de configurations, inférieur à 50, représentant une dizaine d’orbitales à propager. Figure extraite de la publication [6].

décrire aussi bien les états liés que le continuum d’ionisation. Il en résulte une représentation relativement compacte de la fonction d’onde totale, mais le prix à payer est la résolution d’un système d’équations différentielles non linéaires et couplées².

J’ai rejoint l’équipe de Armin Scrinzi alors qu’une première version du programme avait été développée, pour des systèmes modèles à une dimension par électron, avec propagation numérique des orbitales sur une grille dans l’espace des positions. Le développement de ce modèle fut une étape majeure du projet, qui a permis au groupe de se familiariser avec la méthode MCTDHF, d’en jauger les capacités et les limites, et d’effectuer une série de tests numériques indispensables mais pratiquement impossibles à réaliser directement sur un modèle en 3D. Ma première contribution a concerné l’interprétation de la fonction d’onde MCTDHF, notamment par le calcul de spectres de photoélectrons, avec les problèmes inhérents à l’utilisation de grilles de dimensions finies. La présentation de la méthode et des résultats très encourageants issus de l’ensemble des tests ont fait l’objet d’un article de synthèse [6] dont est extraite la figure 1.2.

Nous avons ensuite étendu le modèle à la description des systèmes à deux et trois dimensions par électron. Les équations à résoudre n’étant pas linéaires, plusieurs opé-

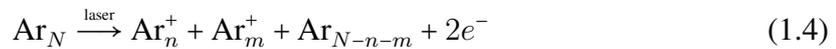
2. La complexité de la résolution des équations MCTDHF contraint jusqu’à présent de limiter l’application du modèle aux problèmes à symétrie cylindrique : c’est le cas des atomes et molécules linéaires en interaction avec un champ laser, mais pas des systèmes de collisions atomiques et moléculaires.

rateurs doivent être réévalués à chaque étape de la propagation. En particulier, les opérateurs de types “champs moyen” impliquent des intégrations extrêmement coûteuses qui imposent de paralléliser le code si on veut pouvoir l’appliquer à des modèles réalistes tout en conservant des temps de calcul raisonnables. La parallélisation des équations MCTDHF est par ailleurs elle-même délicate, encore en raison des opérateurs non-locaux qui demandent en principe une communication interprocesseurs considérable tout au long de la propagation. La solution optimale est de répartir sur les différents processeurs la grille spatiale supportant les orbitales, et de représenter celles-ci sur une base de primitives de type “éléments finis” [5].

Concernant cette partie du projet, j’ai participé à l’élaboration des stratégies adoptées, puis j’ai mis en œuvre l’extension du programme pour une utilisation à 2 et 3 dimensions. J’ai introduit une représentation plus abstraite des fonctions d’onde et des opérateurs, de sorte que le même programme soit applicable à un nombre quelconque de dimensions, avec une représentation quelconque des orbitales (grille, éléments finis, gaussiennes...), tout en conservant la structure générale et la lisibilité du code initial. Une importante partie du travail effectué a été de reprogrammer la représentation approchée du potentiel d’interaction électron-électron, puis l’évaluation et l’application des opérateurs de champ moyen au cours de la propagation. La méthode et la première application de ce code 3D ont fait l’objet de l’article [9].

1.3.3 Dynamique de fragmentation d’agrégats de gaz rare en champ IR modéré

Une expérience menée en 2007 par Lionel Poisson, dans le groupe de J.-M. Mestdagh au CEA Saclay, a révélé une dynamique de fragmentation inattendue d’agrégats Ar_N , suite à l’interaction avec un rayonnement IR modérément intense. Il s’agit d’agrégats constitués de quelques centaines d’atomes en moyenne ($\bar{N} = 500$ à 800), soumis à des impulsions IR d’intensité de l’ordre de $10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$. L’étude s’est concentrée sur l’analyse des fragments *simplement chargés*, produits de dissociation par explosion coulombienne d’agrégats *doublement ionisés* par le champ laser :



Les expériences effectuées, le travail a consisté à interpréter les distributions en énergie cinétique des fragments, mesurées par un dispositif VMI (*velocity map imaging*), et présentant des structures isotropes, piquées autour de valeurs discrètes. Ainsi, les fragments Ar_{15}^+ ont été détectés autour des énergies $E_1 = 0.29 \text{ eV}$, $E_2 = 0.590 \text{ eV}$ et $E_3 = 0.90 \text{ eV}$ avec des écart types inférieurs à 5%, *indépendamment de la taille moyenne de l’agrégat initial*.

Nous avons envisagé quatre scénarii, que nous avons testés notamment à l’aide de modèles statistiques simples et de simulations de dynamique classique sur des courbes d’énergie potentielle d’états excités calculées par Jean-Michel Mestdagh :

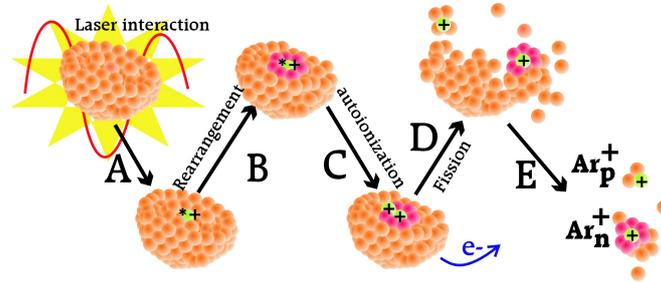


FIGURE 1.3 – Mécanisme proposé pour expliquer la dynamique de fragmentation inattendue d'agrégats d'Ar soumis à des impulsions IR d'intensités modérées. Figure extraite de la publication [11].

- (i) Le premier scénario suppose l'ionisation simple de deux atomes répartis aléatoirement dans l'agrégat. L'invariance de la distribution des énergies de fragments vis-à-vis de la taille des agrégats exclut d'entrée ce scénario, puisque l'énergie coulombienne responsable de dissociation est inversement proportionnelle à la distance entre les charges.
- (ii) Le second scénario suppose l'ionisation simple corrélée de deux atomes voisins dans l'agrégat, alignés dans la direction de polarisation du laser. Les valeurs relativement élevées des énergies mesurées et l'isotropie de leurs distributions nous a permis de l'exclure.
- (iii) Le troisième scénario suppose l'ionisation double non séquentielle³ d'un atome d'Ar, suivi d'une séparation de charges entre Ar^{2+} et un atome neutre voisin. Bien que la double ionisation d'un atome d'Ar soit bien plus probable au sein d'un agrégat qu'à l'état gazeux, elle aboutirait principalement la formation d' Ar^{2+} à l'état fondamental. Or, aucun croisement de courbes à partir de cet état ne permet d'expliquer la séparation de charge $\text{Ar}^{2+} + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$.
- (iv) Le quatrième scénario s'inspire directement du précédent, mais cette fois un même atome d'Ar subit une transition vers un état excité de l'ion, $(\text{Ar}^+)^*$, ouvrant une voie *autoionisante* impliquant un voisin neutre : $(\text{Ar}^+)^* + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar}^+ + e^-$. Nous avons vérifié que de tels états étaient énergétiquement accessibles dans les conditions de l'expérience.

Nous avons donc retenu le scénario (iv), pour lequel nous avons vérifié plus en détail qu'il était compatible avec les distributions d'énergie de fragments mesurées et leurs (in)dépendances vis-à-vis des différentes conditions d'expériences. Ceci nous a permis de proposer le mécanisme illustré en figure 1.3. Ces travaux ont fait l'objet de la publication [11].

3. L'ionisation double non séquentielle est un processus corrélé se produisant avec des laser suffisamment intenses, au cours duquel un premier électron arraché est ramené vers l'ion parent par le champ laser oscillant (et la présence d'atome voisins dans un agrégat), dont il arrache un deuxième électron par collision [45].

1.3.4 Génération d'harmoniques d'ordres élevés

La génération d'harmoniques d'ordres élevés (GHOE) est un phénomène hautement non linéaire consistant à soumettre une cible (le plus souvent un gaz) à une impulsion IR intense ($I_L \approx 10^{-14} \text{ W.cm}^{-2}$) pour produire du rayonnement XUV constitué de fréquences harmoniques du laser générateur. Il a été découvert à la fin des années 80 simultanément dans les groupes de Anne L'Huillier au CEA Saclay [46] et de Charles Rhodes à Chicago [47]. Un important effort théorique fourni dans les années 90 [48–50] permet d'expliquer ce phénomène *a priori* inattendu par un processus relativement simple se produisant à l'échelle de l'atome, selon trois étapes :

- (i) un électron de valence, sous l'effet du champ laser intense, s'échappe de l'atome par effet tunnel ;
- (ii) une fois dans le continuum, cet électron évolue principalement sous l'action du champ électrique du laser ;
- (iii) l'électron, piloté par le champ oscillant, est ramené vers son ion parent, où il se recombine en émettant un photon.

Cette action répétée à chaque demi-cycle optique du laser sur l'ensemble du gaz résulte en l'émission d'harmoniques impaires de la fréquence génératrice. Ce modèle, qui suppose un mouvement classique de l'électron dans le continuum, a été rigoureusement validé par Maciej Lewenstein et collaborateurs en 1994, dans un traitement quantique dont les approximations clairement identifiées constituent le cadre de la SFA (*strong field approximation*) [51].

Le modèle en trois étapes permet tout d'abord de comprendre les conditions nécessaires à l'observation de la GHOE : laser suffisamment intense pour déformer le potentiel effectif ressenti par les électrons d'un atome, rendant inutilisables les approches perturbatives des spectroscopies habituelles, et fréquence suffisamment basse pour permettre à l'électron de s'échapper par effet tunnel puis de revenir quasi adiabatiquement le temps d'un demi-cycle laser. Il explique en outre les caractéristiques propres au rayonnement émis par GHOE :

- il est constitué d'harmoniques *impaires* du gaz générateur s'étendant de l'IR à l'XUV, réparties sur un plateau d'intensité quasi constante jusqu'à une énergie de coupure $\hbar\omega_c$ donnée par la loi

$$\hbar\omega_c = I_p + 3.17 \times U_p \quad (1.5)$$

où I_p est l'énergie d'ionisation du gaz, et l'énergie pondéromotrice $U_p = \frac{2}{c\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e} \frac{I_L}{4\omega_L^2}$ est l'énergie cinétique maximale acquise par l'électron dans le continuum sous l'influence du champ laser (de pulsation ω_L et d'intensité I_L) ;

- il s'agit de rayonnement *cohérent*, donc relativement brillant ;
- le processus se produisant dans l'intervalle d'un demi-cycle optique, qui dure typiquement 1.3 fs pour une impulsion génératrice à 800 nm provenant d'un laser Ti:saphir, le rayonnement émis est structuré à l'échelle *sub-fs*.

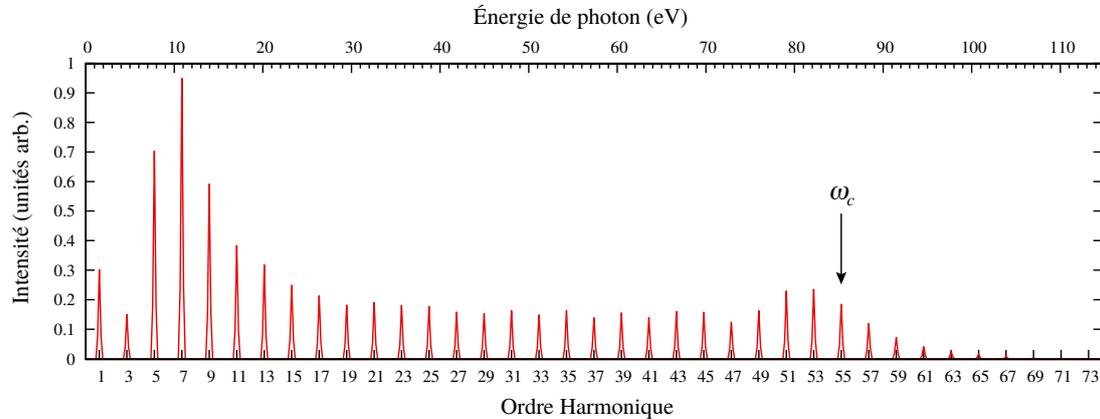


FIGURE 1.4 – Spectre d’harmoniques obtenu par simulation de la GHOE dans un atome modèle 1D, avec les paramètres : $I_p = 19.62$ eV, $\hbar\omega_L = 1.55$ eV, $I_L = 3.5 \times 10^{14}$ W.cm⁻². Le spectre est constitué d’harmoniques impaires, s’étendant sur un plateau d’intensité relativement constante sur plusieurs dizaines d’ordres harmoniques jusqu’à une coupure donnée par la loi 1.5. La GHOE permet ainsi de convertir du rayonnement IR intense en impulsions XUV cohérentes, structurées à l’échelle de l’attoseconde, exploitables en spectroscopie.

Un spectre d’harmonique typique, obtenu par simulation de la GHOE sur un atome modèle simple, est montré en figure 1.4.

La pleine exploitation de la GHOE n’a véritablement commencé qu’au début des années 2000, lorsqu’il a été possible de caractériser expérimentalement ces impulsions dans le domaine temporel – repoussant ainsi les limites des spectroscopies résolues en temps à l’échelle naturelle du mouvement des électrons et des noyaux légers dans les atomes et les molécules. Suivant les conditions de génération, le rayonnement est émis sous forme d’impulsions attosecondes *uniques* spectralement larges ou de *trains* d’impulsions attosecondes spectralement fines. Ces deux types complémentaires d’impulsions ont été caractérisés dans le domaine temporel pour la première fois en 2001 [52, 53]. Notre groupe a notamment posé les bases théoriques de la méthode permettant de caractériser les trains d’impulsions, appelée RABBIT (pour *reconstruction of attosecond beatings by interferences of two photon transitions*) [54, 55] et sur laquelle nous reviendrons en fin de chapitre 3. Les impulsions uniques sont quant-à elles caractérisées par la méthode dite de *streaking* [56].

Le phénomène de GHOE est depuis devenu le processus incontournable de la spectroscopie attoseconde, avec deux grandes catégories d’utilisation :

- les approches “pompe-sonde” conventionnelles, où le rayonnement attoseconde est utilisé pour initier et/ou sonder une dynamique ultra-rapide dans une cible secondaire ;
- les approches “auto-sonde”, où le rayonnement attoseconde est analysé et in-

interprété pour remonter aux informations structurales et dynamiques du système générateur lui-même.

Le modèle en trois étapes joue un rôle central dans ces études, que ce soit pour le façonnage contrôlé des impulsions ou pour leur utilisation à des fins spectroscopiques.

Notre groupe a participé à de nombreuses études clefs de l’établissement de la spectroscopie attoseconde dans l’une et l’autre des deux approches citées ci-dessus, principalement à base de *trains* d’impulsions attosecondes. Mes principales contributions sont passées en revue dans la suite. Nous verrons que la notion de phase y occupe une place centrale, puisqu’elle les profils temporels des paquets d’ondes (lumineux, électroniques ou nucléaires) considérés (voir le chapitre 2) sont encodés dans les variations spectrales de leurs phases. Les techniques développées reposent ainsi en grande partie sur des mesures interférométriques.

1.3.5 Contrôle cohérent d’impulsions XUV attoseconde

Une fois les bases de la GHOE dans les atomes clairement établies, le domaine s’est rapidement tourné vers la GHOE dans les molécules, mettant en évidence des structures caractéristiques supplémentaires dans les spectres. Une étude théorique de la GHOE dans H_2 menée par Manfred Lein a ainsi prédit l’apparition d’un minimum d’intensité [57] accompagné d’une forte variation de phase [58], à une fréquence particulière du rayonnement émis. Le modèle en trois étapes permet d’interpréter simplement ces structures comme résultant d’interférences destructives entre les contributions *issues des deux centres de la molécules* à l’émission du rayonnement. Ce modèle “à deux centres” prévoit que la longueur d’onde λ_0 à laquelle se produit l’interférence destructive dans H_2 suit la loi

$$\lambda_0 = \frac{2R \cos \theta_m}{2n + 1} \quad (n \in \mathbb{N}), \quad (1.6)$$

où R est la distance internucléaire de H_2 et θ_m l’orientation de l’axe intermoléculaire par rapport à l’axe de polarisation du laser. Cette loi, effectivement vérifiée dans les simulations⁴, fut exploitée par H. J. Wörner pour suivre la dissociation photoinduite de Br_2 sur une centaine de fs [59].

Nous avons participé à une étude pilotée par Pascal Salières au CEA Saclay consistant à identifier et exploiter la signature de ces interférences dans le spectre émis par GHOE dans des molécules de CO_2 alignées⁵. Ce travail a tout d’abord permis de vé-

4. Le modèle expliquant le phénomène d’interférence à 2 centres dans la GHOE ainsi que dans l’émission d’électron au cours de collisions ion-molécules (voir équation 1.2) est une analogie directe avec l’expérience des fentes d’Young.

5. Bien qu’il s’agisse d’une triatomique, CO_2 se prête bien au modèle à 2 centres, les “sources” interférant n’étant pas tant les *atomes* de la molécules, mais les *lobes de l’orbitale* dont est issu l’électron actif dans le processus. Dans le cas de CO_2 , il s’agit de l’orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO, de symétrie π_g) constituée principalement de 2 orbitales atomiques p centrées sur chaque O.

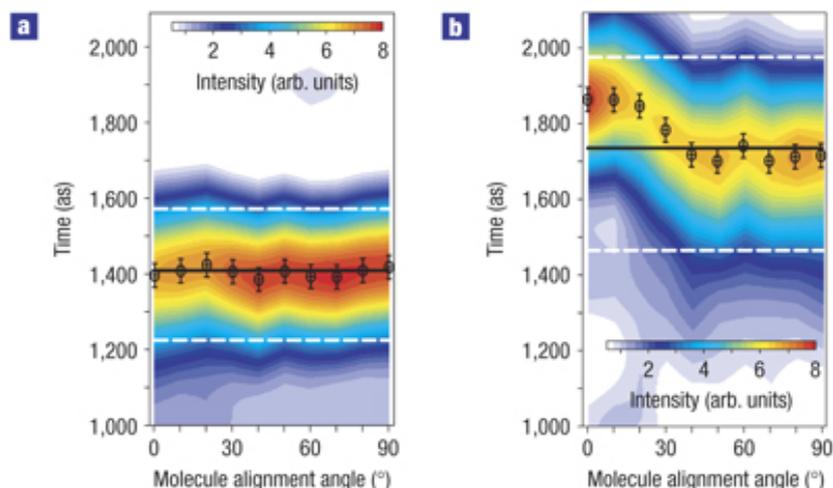


FIGURE 1.5 – Contrôle cohérent d’impulsions XUV attoseconde émises par GHOE dans des molécules de CO_2 alignées. Profils temporels reconstruits à partir des harmoniques 17 à 23 (a) et 23 à 29 (b) en fonction de l’angle d’alignement θ_m . Le deuxième cas présente un déplacement progressif du maximum d’émission sur une centaine d’as en fonction de l’alignement, résultant d’interférences destructives prédites par un modèle à deux centres simple (voir texte). Figure extraite de l’article [12].

rifier expérimentalement la loi d’interférence⁶ dans les amplitudes *et les phases* du rayonnement, ces dernières ayant été mesurées par la méthode RABBIT (voir section 3.5). En outre, la caractérisation complète du rayonnement émis a permis de remonter à sa structure temporelle, et de démontrer un contrôle cohérent de l’impulsion attoseconde XUV au travers de l’orientation ajustable θ_m (voir figure 1.5). Cette étude effectuée lors de la thèse de Willem Boutu [60] et à laquelle nous avons fourni un support théorique par le calcul et l’analyse de dipôles de transition, est l’objet de la publication [12].

1.3.6 Spectroscopies “auto-sonde”

L’étude présentée ci-dessus n’est qu’un exemple de la capacité du rayonnement GHOE à encoder des informations structurales fines concernant la molécule génératrice même. L’objectif des techniques de spectroscopie “auto-sonde” est d’identifier et de décoder de telles informations dans les mesures expérimentales.

Le modèle en trois étapes constitue le paradigme commun à ces approches, tant pour la prédiction que pour l’interprétation des mesures. On peut effectivement voir le processus comme un dispositif “pompe-sonde” microscopique, l’ionisation tunnel (étape

6. Les deux “sources” de rayonnement étant ici en opposition de phase (cf. la symétrie de la HOMO) contrairement au cas symétrique de H_2 , la condition d’interférence s’obtient pour $\lambda_0 = R \cos \theta_m / n$.

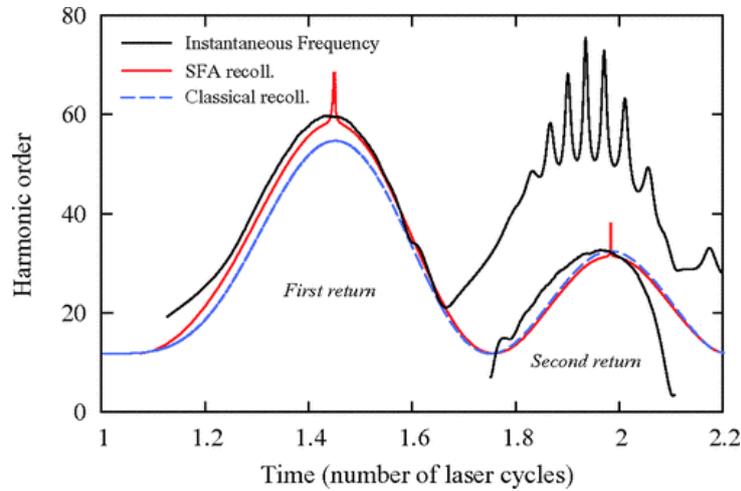


FIGURE 1.6 – Profil temporel de l’émission GHOE dans un atome modèle 1D ($I_p = 18.2$ eV) soumis à une impulsion IR ($\lambda_L = 800$ nm) d’intensité 3.5×10^{14} W.cm $^{-2}$. Ces simulations illustrent la possibilité d’attribuer des “temps d’émission” à chaque ordre harmonique au sein de chaque demi-cycle laser, comme prédit par les modèles classique [50] (courbe bleu) et SFA [51] (courbe rouge) et validé par une analyse temps-fréquence de la solution numérique complète de l’équation de Schrödinger dépendant du temps (courbe noire). Pour chaque demi-cycle, deux temps sont attribués à chaque ordre harmonique, associés à des trajectoires “courtes” et “longues” dans les approches classiques et SFA. L’ordre harmonique le plus élevé se situe autour de 55, en accord avec la loi de coupure 1.5 ($\omega_c/\omega_L = 54.5$). Les oscillations que présente la fréquence instantanée au deuxième demi-cycle (*second return*) résultent d’interférences entre trajectoires électroniques issues de demi-cycles successifs, commentées dans l’article [24] dont est extraite la figure.

1) jouant le rôle de pompe, la recombinaison (étape 3) celui de sonde, où l’électron vient interroger son ion parent. L’excursion de l’électron dans le continuum (étape 2) endosse le rôle de ligne à retard. En effet, les calculs classiques et le modèle SFA montrent qu’à chaque harmonique émise correspondent principalement deux trajectoires bien définies de l’électron dans le continuum : les trajectoires “longues” et “courtes”, revenant à des instants bien déterminés et répartis de part et d’autre du quart de cycle laser environ (voir figure 1.6). En sélectionnant la contribution d’une des trajectoires dans le signal harmonique détecté (ce qui est fort heureusement réalisable expérimentalement en exploitant les différences marquées de divergence spatiale entre les contributions “longues” et “courtes”), il est possible d’attribuer un “temps d’émission” propre à chaque harmonique. On voit ainsi que les approches “auto-sonde” permettent aussi d’accéder aux *dynamiques* se produisant dans l’ion lors du processus de GHOE, en assignant un “retard” pompe-sonde donné à chaque harmonique analysée.

Il est remarquable que la description d'un tel phénomène hautement non linéaire par une image aussi simple et intuitive que celle fournie par l'approche SFA— le mouvement classique de l'électron selon deux classes de trajectoires bien définies, dont les contributions sont séparables expérimentalement de sorte qu'on puisse attribuer un temps d'émission à chaque harmonique – soit validée par l'expérience et par des simulations reposant sur l'analyse de fonctions d'onde *complètes* solutions de l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Ce dernier point été notamment exploré par François Risoud, actuellement doctorant dans notre groupe, à l'aide du concept oxymorique de “fréquence instantanée”. Ces travaux ont été publiés dans l'article [24] dont est extraite la figure 1.6.

J'ai co-rédigé avec Stefan Haessler et Pascal Salières un article de revue sur le principe et l'utilisation des méthodes “auto-sonde” [18]. Cette publication a fait suite à notre principale incursion dans ce domaine, portant sur l'imagerie d'orbitales moléculaires par analyse de rayonnement GHOE, présentée ci-dessous.

1.3.7 Reconstruction tomographique d'orbitales moléculaires

Principe expérimental

L'idée d'analyser les spectres d'harmoniques générés en champ intense pour obtenir une image *expérimentale* d'une orbitale moléculaire a été proposée initialement par Jiro Itatani dans le groupe de Paul Corkum et David Villeneuve au Canada, partant du principe que la fonction d'onde est encodée dans la lumière émise lors de la recombinaison, 3^e étape du modèle de la GHOE. En effet, selon le modèle en trois étapes, le champ électrique émis à l'harmonique impaire q (de pulsation $\omega_q = q \times \omega_L$) par une molécule orientée selon un angle θ_m par rapport à l'axe de polarisation du laser $\vec{\epsilon}$, est proportionnel au dipôle de transition

$$\vec{d}(\theta_m, \omega_q) = \langle \chi_c | \hat{\mathbf{r}} | \psi_{\text{ini}} \rangle \quad (1.7)$$

entre l'état du continuum $|\chi_c\rangle$ atteint par l'électron à l'issue de la 2^e étape, et l'état initial $|\psi_{\text{ini}}\rangle$ vers lequel il se revient. Le cadre SFA suppose que l'influence du potentiel ionique sur l'électron dans le continuum est faible, de sorte que la fonction d'onde associée à $|\chi_c\rangle$ peut être considérée comme une onde plane,

$$\chi_c(\vec{r}) \propto e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.8)$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde de l'électron à la recollision, supposé // $\vec{\epsilon}$, et dont l'amplitude est donnée par la loi de dispersion $k = \sqrt{2m_e\omega_q/\hbar}$. L'approximation 1.8 est certainement l'une des plus discutées de l'approche SFA. Elle est toutefois intimement liée au modèle, et nous la considérerons valable pour la suite. Ainsi, le dipôle prend la forme de la *transformée de Fourier* de la fonction d'onde initiale multipliée par \vec{r} . La

procédure tomographique permettant d'accéder à l'orbitale⁷ associée à $|\psi_{\text{ini}}\rangle$ consiste à appliquer une transformée de Fourier inverse discrétisée au dipôle *complexe* (amplitude et phase) mesuré pour plusieurs orientations, la discrétisation de \vec{k} étant donnée : (i) pour l'amplitude, par les pulsations harmoniques ω_q auxquelles les spectres sont enregistrés, (ii) pour la direction, par les alignements moléculaires considérés.

En guise de démonstration de principe, Itatani et ses collaborateurs ont appliqué la procédure pour reconstruire l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) – supposée seule contribuant à la GHOE dans les conditions d'expériences – de la molécule d'azote. Ces résultats ont été publiés en 2004 [63]. Il s'agissait toutefois d'une première reconstruction à partir de mesures incomplètes, ni la phase ni la polarisation des harmoniques n'ayant pu être mesurées, laissant ouvertes de nombreuses questions sur les capacités réelles de la méthode et la validité des modèles sous-jacents, au delà de la possibilité même d'observer une *orbitale* [64].

Nos contributions

Dans le cadre d'une collaboration avec nos collègues expérimentateurs du CEA Saclay disposant de la technologie RABBIT pour accéder aux phases du rayonnement harmonique (voir section 1.3.5), nous avons pu tester plus en avant la méthode et extraire un maximum d'informations fondamentales, structurales *et* temporelles, contenues dans le dipôle émis par GHOE. Les mesures en elles mêmes constituent une prouesse technologique, nécessitant de synchroniser les faisceaux laser dédiés à l'alignement moléculaire, à la génération d'harmoniques, et à l'habillage IR de celles-ci pour l'analyse RABBIT, réalisée pour la première fois dans le cadre des thèses de Willem Boutu [60] et Stefan Haessler [65]. L'interprétation des données ne fut pas non plus immédiate, puisque plus de deux années de modélisation et d'échanges intensifs avec nos collègues expérimentateurs ont séparé l'obtention des mesures et la publication des résultats. J'ai écrit à cette occasion un programme polyvalent permettant d'appliquer la procédure de reconstruction à partir de données expérimentales ou simulées. Je ne reviendrai pas ici sur les nombreuses hypothèses qu'il a fallu tester pour finalement valider la méthode. Nous les avons détaillées dans l'article initial présentant les résultats [15], ainsi que dans deux articles de revue qui ont suivi [18, 21], en prenant soin d'exposer avec transparence les points restant en suspens.

Nos principaux résultats sont les suivants. L'analyse poussée des spectres d'harmoniques (amplitudes et phases) générés dans N_2 , avec une longueur d'onde fondamentale $\lambda_L \simeq 800$ nm et une intensité $I_L \simeq 1.2 \times 10^{14}$ W.cm⁻² a tout d'abord révélé que les *deux orbitales de valence* les plus externes de la molécules (HOMO σ_g , et HOMO-1 π_u) contribuent au processus GHOE. Nous avons toutefois montré que les conditions de gé-

7. En toute rigueur, il s'agit de l'orbitale de Dyson, projection de l'état initial du neutre (à f électrons) sur l'état de l'ion (à $f - 1$ électrons) [61, 62]. On a vérifié, dans le cadre de notre étude, qu'on pouvait se contenter de considérer les orbitales Hartree-Fock.

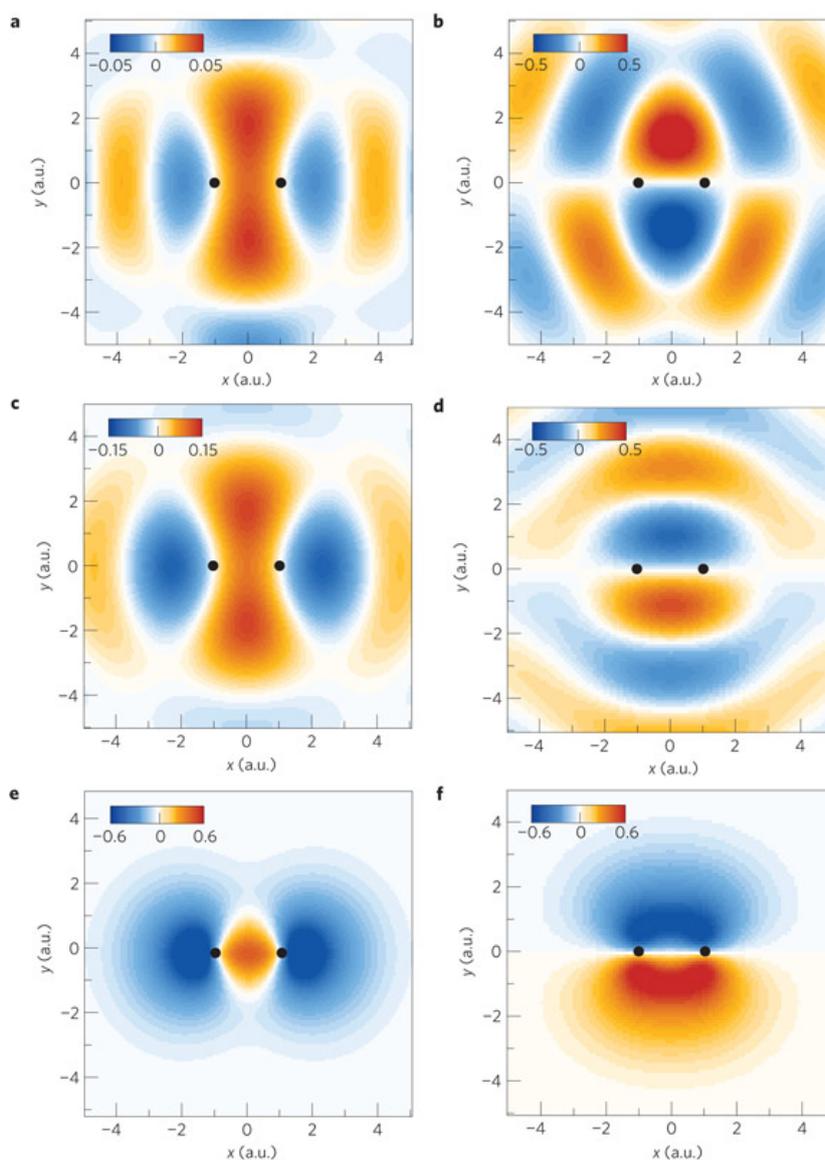


FIGURE 1.7 – Reconstruction d'orbitales moléculaires de N_2 par GHOE. Reconstructions de la HOMO (a) et de la HOMO-1(b) à partir des données expérimentales. Reconstructions simulées de la HOMO (c) et de la HOMO-1 (d) utilisant les dipôles calculés à partir des fonctions Hartree-Fock (e) et (f) et filtrés pour reproduire les conditions de l'expérience. Figure extraite de l'article [15].

nération permettaient d’isoler ces contributions dans le signal harmonique analysé, et d’appliquer la procédure de tomographie à chacune d’entre elles. Les résultats sont présentés en figure 1.7, montrant un accord entre reconstructions expérimentales et simulées tout à fait remarquable⁸. La distorsion des orbitales reconstruites comparées aux orbitales Hartree-Fock est principalement due à l’échantillonnage incomplet du dipôle servant à la reconstruction, limité par l’espacement entre les harmoniques et la coupure du spectre (équation 1.5). Nous avons dans un deuxième temps exploité les propriétés *temporelles* du rayonnement harmonique pour reconstruire le paquet d’ondes du “trou électronique” laissé dans l’ion par ionisation cohérente des deux voies (HOMO et HOMO-1), aux instants d’ionisation et de recombinaison séparés de 1.5 fs environ.

Les reconstructions des orbitales et du paquet d’ondes se sont avérées possibles dans des conditions de génération très particulières et avec un minimum de connaissances sur la molécule sondée (entre autres la symétrie des orbitales), permettant notamment d’utiliser l’approximation “ondes planes” du dipôle (équation 1.8) et la séparation des voies d’ionisation. Sans prétendre disposer d’une technique expérimentale “*ab initio*” pour l’imagerie systématique d’orbitales moléculaires, notre étude a mis en évidence la richesse des informations structurales et temporelles encodées dans l’émission GHOE, au niveau le plus fondamental. L’imagerie tomographique d’orbitales moléculaires est un moyen parmi d’autres, certes moins spectaculaires mais tout aussi efficaces, d’analyser la véritable grandeur encodant les informations : le dipôle *complexe* émis par GHOE [18].

Ces résultats publiés initialement dans [15] ont fait l’objet d’un article dans *Les Dossiers de la Recherche* (n° 38 “ La lumière quantique ”, février 2010), et ont été repris dans plusieurs média (*Le Monde*, *Sciences et Vie*, *Sciences & Avenir*, *France Info*) via un communiqué de presse de l’UPMC. Ces résultats ont été cités dans le n° 448 de *La Recherche* (janvier 2011) parmi les Dix Découvertes de l’année 2010 et se sont vus décerner le Prix *La Recherche* 2011⁹. Il m’ont valu par ailleurs le Prix *Young Scientific Award* du CMOA remis lors de la conférence QSCP-XV à Cambridge en 2010.

Cette étude s’est poursuivie dans le cadre de notre collaboration, notamment au travers du stage postdoctoral de Roland Guichard dans notre équipe, des thèses expérimentales effectuées à Saclay par Žolt Diveki [66], Nan Lin [67] et Antoine Camper [68] et des stages postdoctoraux de Bastian Manschwetus et Tahir Shaaran, sous les directions de Pascal Salières et Thierry Ruchon [19, 22, 23, 26] (plusieurs autres articles sont en cours de rédaction).

Elle ne cesse depuis d’alimenter notre groupe en nouvelles pistes de recherches, et constitue un thème majeur de mon activité depuis mon recrutement, à égalité avec l’étude des dynamiques d’ionisation résumée en 1.3.9 et développée dans les cha-

8. Parmi les nombreux tests effectués, nous avons vérifié que la reconstruction à partir de données modifiées (par exemple phase ou amplitude constante) ou de spectres expérimentaux quelconques n’aboutissait pas à ce résultat.

9. <http://www.leprixlarecherche.com/palmares-2011>

pitres 2 à 4. Je reviens ci-dessous sur les contributions récentes de notre groupe pour la description théorique de la GHOE, visant à raffiner les modèles au cœur des méthodes “auto-sonde” et la compréhension du processus en général.

1.3.8 Tests et amélioration des modèles pour la GHOE dans les molécules

Je passe ici en revue les principales études, passées ou en cours, menées dans notre groupe pour tester et améliorer les modèles de GHOE, particulièrement lorsque celle-ci se produit dans les molécules. Sans détailler l'ensemble des méthodes numériques utilisées, je précise qu'une démarche récurrente dans nos travaux consiste à valider les outils fournis par les approches intuitives, en confrontant celles-ci aux résultats de simulations “complètes” obtenus par résolution numériquement exacte des équations de Schrödinger dépendant et indépendante du temps, sur des systèmes modèles appropriés. Il s'agit pour la plupart de travaux effectués dans le cadre de stages de M2, de thèses ou de stages post-doctoraux.

Ionisation tunnel

Plusieurs de nos travaux concernent l'ionisation tunnel, étape hautement non linéaire initiatrice de la GHOE et dont la modélisation s'avère extrêmement sensible aux approximations employées. La bonne description de ce phénomène essentiel de la physique quantique présente en outre un intérêt fondamental bien au delà de la GHOE.

Lors de son stage de M2, Marie Labeye a ainsi effectué une série de tests des modèles analytiques les plus répandus, dérivant plus ou moins directement d'approximations établies par Landau [69]. Marie a plus particulièrement orienté son étude sur la formule de Smirnov et Chibisov [70] exprimant le taux d'ionisation tunnel d'un système 1D de “numéro atomique” Z par un champ d'amplitude *constante* F comme

$$\Gamma_{\text{sc}} = |B_{\pm}|^2 \sqrt{2I_p} \left(\frac{4I_p}{|F|} \right)^{\frac{2Z}{\sqrt{2I_p}}} \exp \left(-\frac{2}{3} \frac{(2I_p)^{3/2}}{|F|} \right) \quad (1.9)$$

où I_p est le potentiel d'ionisation¹⁰. Sans entrer dans les détails, le facteur B_{\pm} correspond à l'amplitude asymptotique, respectivement vers la droite (+) et vers la gauche (-), de la fonction d'onde liée initiale. Ce facteur indique en quelque sorte à quelle point la fonction d'onde “pénètre” dans la barrière formée par le terme d'interaction dipolaire en xF superposé au potentiel ionique $\sim -1/|x|$, que l'électron traverse par effet tunnel.

10. Cette formule met en avant la dépendance exponentielle du taux d'ionisation vis-à-vis de I_p , ce qui explique que seules les orbitales de valence les plus externes sont susceptibles de contribuer à la GHOE.

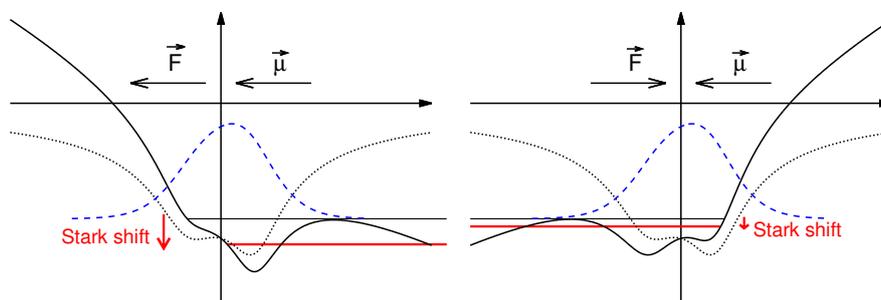


FIGURE 1.8 – Représentation schématique de l’ionisation tunnel d’une molécule modèle 1D asymétrique. L’action du champ électrique dans un sens ou dans l’autre (figures droite et gauche) induit un déplacement lumineux (*Stark shift*) plus ou moins marqué résultant *in fine* en une anisotropie contre-intuitive de l’ionisation, en faveur nette de la direction où l’amplitude de la fonction d’onde initiale est la plus faible (ici vers la gauche). Figure extraite de l’article [30] soumis pour publication.

En comparant les résultats de cette formule à ceux obtenus par résolution numérique “exacte” de l’équation de Schrödinger dépendant du temps, Marie a tout d’abord testé les différentes approximations amenant à la formule 1.9. Elle a notamment mis en évidence et justifié les améliorations apportées lorsqu’on remplace I_p par le potentiel d’ionisation de l’atome “habillé” par le champ, $\tilde{I}_p(F)$, *uniquement dans le facteur exponentiel*. Marie s’est ensuite intéressée à l’anisotropie de l’ionisation moléculaire. Dans le cas d’un système asymétrique, l’anisotropie de l’ionisation est caractérisée dans la formule initiale 1.9 par le rapport B_+/B_- , prédisant une ionisation favorisée dans la direction vers laquelle la fonction d’onde initiale présente une amplitude maximale. Ces prédictions, qui vont certes dans le sens de l’intuition première, sont toutefois contredites par l’expérience [71]. Les travaux de Marie Labeye ont permis de vérifier que le facteur déterminant n’est pas tant la polarisation de l’espèce chimique considérée, reflétée par le rapport B_+/B_- , que sa *polarisabilité*, prise en compte par l’asymétrie du potentiel d’ionisation habillé par le champ appliqué dans un sens ($\tilde{I}_p(F)$) ou dans l’autre ($\tilde{I}_p(-F)$), voir figure 1.8.

Ces résultats ont été soumis pour publication [30]. Marie poursuivra son travail dans notre groupe dans le cadre d’une thèse co-encadrée par Richard Taïeb et moi-même, à partir de la rentrée 2015.

Une autre étude, antérieure à celle évoquée ci-dessus, a été menée par Roland Guichard, postdoc dans notre groupe. Roland nous a rejoint pour travailler dans le cadre de la collaboration avec les expérimentateurs du CEA Saclay, avec notamment l’objectif de modéliser la GHOE dans les molécules alignées (en l’occurrence N_2). Nous avons à cette occasion testé les différents modèles tenant compte des degrés de liberté propres aux molécules.

En ce qui concerne l’ionisation tunnel, nous avons travaillé dans le cadre de l’ap-

proximation MOADK [72]. Il s'agit d'une généralisation du modèle ADK [73], lui-même étant une extension adiabatique de la formule 1.9 pour les champs laser *oscillants*. Dans l'approche MOADK, l'asymétrie de la molécule est prise en compte dans un préfacteur angulaire analogue au B_{\pm} de la formule de Smirnov et Chibisov. Ce préfacteur, ainsi que le potentiel d'ionisation habillé $\tilde{I}_p(F)$, sont habituellement évalués pour une grande variété de molécules à l'aide des codes standard de la chimie quantique. Les travaux de Roland Guichard ont toutefois montré que cette approche mixte est à utiliser avec la plus grande précaution. En effet, les taux d'ionisation MOADK dépendent avant tout du comportement asymptotique des orbitales moléculaires, les méthodes de chimie quantique étant quant-à-elles optimisées pour décrire les zones concentrant la majeure partie de la densité électronique. En conclusion, la valeur absolue des taux MOADK et leurs dépendances en fonction de l'amplitude du champ F et du potentiel d'ionisation I_p sont très instables vis-à-vis des bases utilisées. La méthode permet toutefois d'obtenir des résultats raisonnablement convergés pour la *dépendance angulaire* des taux.

Dynamique nucléaire

Un degré de liberté évidemment propre aux molécules est la configuration géométrique des atomes qui la composent. Nous avons évoqué en section 1.3.5 une signature typique des distances internucléaires encodée dans la GHOE par le biais d'interférences dites "structurelles".

Un autre effet attendu dans les molécules provient de la possible mise en mouvement des noyaux pendant le processus de GHOE, alors que l'électron actif effectue son excursion dans le continuum. Manfred Lein a montré par une adaptation appropriée du modèle en 3 étapes, que le signal harmonique généré par une molécule à une harmonique q donnée est modulé par la fonction d'autocorrelation nucléaire [74] :

$$C(\tau_q) = \langle \chi^+(\tau_q) | \chi_0 \rangle \quad (1.10)$$

où χ_0 est l'état vibrationnel initial dans le neutre et $\chi^+(\tau_q)$ le paquet d'ondes vibrationnel dans l'ion tel qu'il a évolué sur l'intervalle de temps τ_q qui sépare les instants d'ionisation et de recombinaison propres à chaque ordre harmonique. Les temps τ_q , donnés par la SFA, sont de l'ordre de la fs (voir figure 1.9). Ce modèle, qui prédit que la GHOE doit être d'autant plus atténuée que les noyaux se trouvent loin de leur configuration initiale au moment de la recombinaison, a été validé expérimentalement dans le groupe de Jon Marangos en comparant les spectres GHOE émis par différents isotopes de la molécule H_2 [75]. La signature de cette dynamique de noyaux légers dans la *phase* du rayonnement a été mise en évidence expérimentalement lors de la thèse de Stefan Haessler au CEA Saclay, toujours à l'aide de la technique RABBIT, lors d'une étude à laquelle nous avons fourni un support théorique [13].

François Risoud cherche maintenant à établir dans quelles mesures les signatures fines de la structure et de la dynamique moléculaires persistent dans le signal GHOE

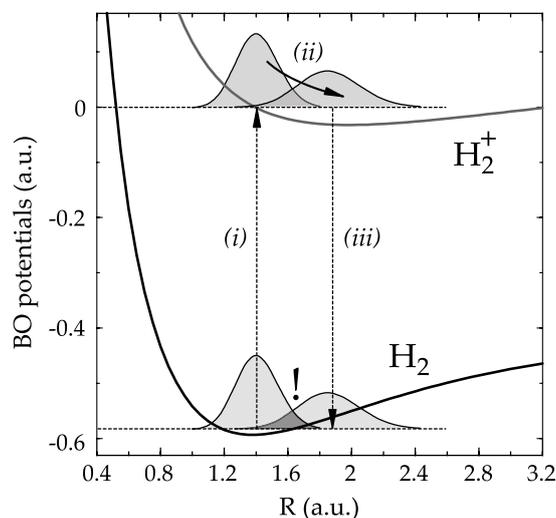


FIGURE 1.9 – Modélisation de la dynamique nucléaire prenant place pendant la GHOE dans les molécules, en parallèle des trois étapes suivies par l’électron actif : (i) ionisation tunnel, (ii) excursion dans le continuum et (iii) recombinaison. Cette image suppose des transitions verticales à l’ionisation et à la recombinaison. Figure extraite de l’article de revue [18].

pour une “vraie” molécule, où la distance internucléaire n’est pas fixe mais distribuée selon l’état vibrationnel, avec la possibilité d’évoluer au cours du processus de GHOE. Il utilise pour cela un code dont j’ai assuré puis supervisé le développement ces dernières années, permettant de simuler la dynamique *vibronique* complète d’une molécule modèles ($1D \otimes 1D$) par résolution numérique exacte de l’équation de Schrödinger dépendant du temps (voir annexe C). Ces travaux devraient notamment contribuer à clarifier les limites de validité des modèles reposant sur une séparation de type Born-Oppenheimer pour décrire les dynamiques vibroniques non perturbatives corrélées.

Signatures combinées de la GHOE multi-canal dans les molécules

Les niveaux d’énergie électronique de valence étant bien plus rapprochés dans les molécules que dans les atomes, la GHOE y est susceptible d’impliquer plusieurs voies d’ionisation, comme déjà évoqué dans l’étude tomographique sur N_2 (section 1.3.7), et justifié par la dépendance exponentielle en I_p de l’ionisation tunnel (voir par exemple la formule 1.9). Une interprétation alternative au modèle à 2 centres (voir section 1.3.5), basée sur la GHOE multi-canal a par exemple été proposée pour interpréter les structures observées dans les spectres émis par CO_2 [76, 77]¹¹. Un moyen de s’affranchir

11. Les deux interprétations ne sont en fait pas incompatibles, le plus vraisemblable étant que la GHOE dans les molécules contienne les signatures intriquées des interférences dites structurelles liées à la géométrie des molécules, et des interférences dites dynamiques liées à l’ionisation multi-canal.

des voies d'ionisation de valence interne consiste à s'orienter vers des sources laser dans l'IR moyen, qui permettent de travailler à intensité moindre tout en étendant le plateau du spectre généré (voir la loi de coupure 1.5). C'est une piste explorée par Antoine Camper, actuellement postdoc dans le groupe de Lou diMauro et Pierre Agostini [27], dans le cadre de la thèse de Stephen B. Schoun [78]. Une alternative consiste toutefois non pas à s'affranchir de ces contributions multi-canal, mais d'analyser et interpréter les dynamiques complexes qu'elles entraînent. Je présente ci-dessous les études de spectroscopies GHOE multi-canal auxquelles notre groupe a contribué.

Lors du stage postdoctoral de Roland Guichard, et toujours en collaboration avec nos collègues du CEA Saclay, nous avons interprété les spectres d'harmoniques générés dans les molécules de N_2 alignées (indubitablement notre cobaye moléculaire favori) au regard des différentes signatures attendues pour la GHOE moléculaire – au centre desquelles se trouvent les contributions multi-canal. C'est dans ce cadre que Roland a étudié les limites de validité du modèle MOADK (voir section 1.3.8 ci-dessus).

Nous avons démontré que le signal généré par N_2 portait une signature de la dynamique des noyaux résultant de la contribution cohérente des deux voies identifiées, laissant l'ion N_2^+ dans ses états électroniques fondamental X et premier excité A , par ionisation tunnel à partir de la HOMO et de la HOMO-1 respectivement. Le décalage entre les courbes d'énergie moléculaires associées aux voies X et A (voir par exemple figure 4.1, page 100) entraîne, à partir d'un même paquet d'ondes initial, des évolutions différentes des fonctions d'autocorrelation nucléaires complexes $C_X(\tau_q)$ et $C_A(\tau_q)$ associés. Les noyaux étant nettement plus lourds que dans H_2 et ses isotopes, nous avons montré que la signature ne se retrouve pas tant dans la modulation de l'intensité du signal (au travers de $|C_{X/A}(\tau_q)|^2$), mais beaucoup plus finement dans les variations de sa phase (au travers de $\arg C_{X/A}(\tau_q)$) – en vertu de la cohérence du processus.

Ces travaux, menés lors des thèses de Žolt Diveki, Nan Lin et Antoine Camper au CEA Saclay, ainsi qu'une étude de la GHOE dans SF_6 menée par Bastian Manschwetus, font l'objet d'articles publiés [19, 22, 26] ou en cours de rédaction.

Je signale enfin le travail remarquable effectué par Camille Lévêque lors de son doctorat [79], co-dirigé par Richard Taïeb dans notre groupe et Horst Köppel à Heidelberg, sur l'étude des dynamiques vibroniques corrélées prenant place dans SO_2 au voisinage d'intersections coniques, lors de la photoionisation d'une part, et de la GHOE d'autre part [80–82]. Concernant la GHOE, Camille a développé en collaboration avec François Risoud une adaptation originale de l'approche SFA pour les molécules polyatomiques. Afin de valider les approximations employées, et de correctement appréhender la dynamique corrélée entre électrons et noyaux au cours de tels processus, Antoine Desrier a fourni un travail méthodologique et de programmation considérable, lors de son récent stage de M2 que j'ai encadré. Son travail a porté sur l'adaptation de notre modèle $1D \otimes 1D$ déjà mentionné, à la modélisation des dynamiques vibroniques corrélées prenant place lors de l'ionisation (perturbative ou tunnel) de molécules *selon plusieurs voies couplées*, notamment au travers d'intersections coniques. Antoine Des-

rier poursuivra son travail dans notre groupe dans le cadre d'une thèse co-encadrée par Richard Taïeb et moi-même, débutant à la rentrée 2015.

Description du continuum et recombinaison

Le dernier point que j'aborderai au sujet de la modélisation de la GHOE concerne la description du continuum d'ionisation exploré par l'électron actif au cours du processus.

Comme déjà indiqué, cette excursion de l'électron dans le continuum suit principalement deux classes de trajectoires bien décrites par la mécanique classique. Toutes les études portant sur la GHOE évoquées précédemment reposent sur la séparation des contributions de ces classes de trajectoires, "longues" et "courtes", afin notamment de pouvoir attribuer un "temps d'émission" bien défini à chaque harmonique, que ce soit dans les expériences, les simulations quantiques, ou les modèles simplifiés. Une analyse originale repose toutefois sur l'exploitation des interférences se produisant entre les paquets d'ondes suivant ces deux types de trajectoires, lorsqu'elles ne sont pas séparées. Baptisée QPI (pour *quantum path interferences*) et reposant aussi sur le modèle SFA [83], il s'agit d'une méthode "auto-sonde" prometteuse pour explorer les dynamiques quantiques se produisant au niveau le plus fondamental de la GHOE. Elle est notamment due à Amelle Zaïr, actuellement à l'Imperial College de Londres, avec qui nous poursuivons une collaboration étroite sur ce sujet particulier, principalement au travers de travaux effectués par François Risoud et Roland Guichard pour la théorie. Les premiers résultats vont faire l'objet d'une publication en cours de rédaction, et ont déjà valu à François le prix de la meilleure photo dans la catégorie "Théorie et Simulation" attribué lors de la journée scientifique 2015 du LABEX PLASPAR¹² !

Dans une toute autre étude, nous nous intéressons à clarifier la façon correcte de décrire ce continuum dans la dernière étape du processus de GHOE, au travers du dipole de recombinaison 1.3.7. Il a déjà été précisé que l'établissement des équations SFA [51] reposent sur la représentation des états du continuum $|\chi_c\rangle$ par des ondes planes (équation 1.8). Il s'agit d'une approximation certes très pratique, mais largement discutable, qu'il est nécessaire de corriger dans toute analyse, même qualitative, des spectres d'harmoniques¹³. Les limites de cette approximation, corrigées notamment dans la théorie QRS (*quantitative rescattering theory* [84]), sont particulièrement manifestes lorsque le paquet d'ondes électronique se construit au voisinage de résonances (de forme, ou états autoionisants). Leurs signatures dans la GHOE ont été démontrées expérimentalement [85,86], ajoutant une 4^e étape – le piégeage transitoire de l'électron – au modèle de la GHOE [87]. Une description correcte des dipôles de transition 1.3.7

12. voir <http://www.plaspar.com/en/plas-par-scientific-days>.

13. Pour la reconstruction tomographique d'orbitales moléculaires dont il est question en section 1.3.7, cette correction est apportée en "oubliant" le potentiel d'ionisation dans la relation de conservation d'énergie aboutissant à la relation de dispersion $k = \sqrt{2m_e\omega_q/\hbar}$ entre la pulsation ω_q de l'harmonique q et l'amplitude k du vecteur d'onde de l'électron dans le continuum.

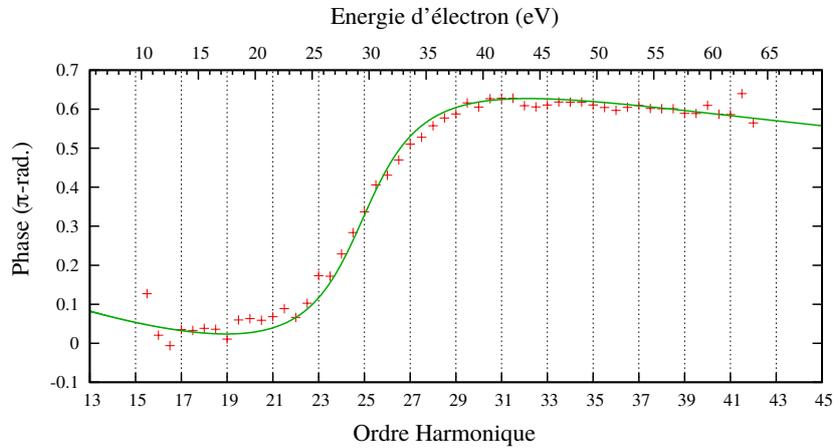


FIGURE 1.10 – Test du principe de microréversibilité dans la GHOE pour un système 1D présentant une résonance de largeur $\Gamma_R = 5$ eV, située à l'énergie $E_R = 15.49$ eV au dessus du seuil d'ionisation. croix rouges : phase du spectre GHOE divisé par le spectre obtenu dans un système de référence (continuum lisse) de même I_p ; courbe verte : déphasage “courte portée” des fonctions d'onde sélectionnées par la 3^e étape de la GHOE. Ce dernier est identique au déphasage associé au processus inverse, la photoémission (voir chapitre 3.3). Résultats obtenus lors de la thèse de François Risoud.

(en amplitude et phase) ne peut alors s'obtenir qu'avec des fonctions d'onde élaborées tenant compte du continuum dans toute sa complexité, en toute rigueur fonctions propres du système. Une nouvelle question se dessine alors, à savoir quelle fonction d'onde, parmi l'infinité de solutions du continuum dégénéré, est-il approprié de choisir. Le principe de microréversibilité (*detailed balance principle*) suggère d'avoir recours aux fonctions d'onde de diffusion entrantes et sortantes habituellement évoquées pour décrire la photoémission. Je ne développerai pas ici les discussions animées consacrées à ce choix, alimentées par les ambiguïtés d'interprétation de ces fonctions d'onde sur lesquelles nous reviendrons au chapitre 3. Nous avons montré que l'utilisation du concept de “fonction d'onde sélectionnée”, que nous avons développé pour décrire la photoémission (voir section 3.3.1), permet de lever ces ambiguïtés. Pour cela, nous avons effectué, toujours dans le cadre de la thèse de François Risoud, des simulations sur un modèle 1D structuré et comparé les variations de phase de spectres harmoniques obtenus par résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps d'une part et les phases de diffusion des fonctions d'onde “sélectionnées” par le processus. Les résultats montrent un excellent accord entre ces phases (voir figure 1.10), nouvelle démonstration de l'extraordinaire efficacité du modèle en trois étapes pour décrire la GHOE, en dépit de sa simplicité¹⁴.

14. Afin de pouvoir appliquer rigoureusement le principe de microréversibilité dans les modèles réalistes à 3D, il faut toutefois tenir compte des différences de distribution angulaire de l'électron dans

Enfin, nous étudions actuellement les possibilités de décrire la GHOE dans les molécules par une adaptation appropriée des méthodes standard de la chimie quantique [88, 89], qui permettrait notamment de tenir compte des corrélations électroniques [90] dont le rôle s’est avéré important par exemple lors de l’ionisation tunnel [76]. Ce travail effectué en collaboration avec l’équipe de Julien Toulouse du LCT (UPMC) bénéficie d’un financement du LABEX MICHEM, obtenu par Eleonora Luppi (PI) et moi-même, grâce auquel nous accueillons Emanuele Coccia en stage postdoctoral. Son travail consiste à concilier la représentation usuelle des fonctions d’onde en chimie quantique, à base de gaussiennes (GTO) ou de fonctions de Slater (STO), et une description appropriée du continuum, par essence délocalisé, dans un développement TDCI pour résoudre non perturbativement l’équation de Schrödinger dépendant du temps. Comme déjà évoqué au sujet du traitement des collisions, les bases usuelles (STO et GTO) procurent des pseudo-états d’énergies positives localisés spatialement, à proximité de la molécule, et spectralement, selon un spectre discret réparti de façon relativement erratique. La méthode envisagée pour résoudre ces problèmes rédhibitoires consiste à assigner artificiellement une *partie imaginaire* aux énergies de ces pseudo-états, de sorte à les “élargir” et à leur conférer un caractère absorbeur¹⁵. Emanuele a en outre recours à une classe de primitives GTO dont les exposants permettent optimiser le comportement oscillatoire des fonctions d’onde et la densité d’états d’énergies positives [92]. La première phase du travail a consisté à valider cette façon de représenter le continuum, en comparant les résultats (fonctions d’onde, probabilité d’ionisation, spectres GHOE) obtenus pour l’atome d’hydrogène, avec ceux fournis par les solutions numériques “exactes”, accessibles pour les systèmes à 1 électron, et pour lesquelles nous disposons d’une batterie de codes au LCPMR. Les premiers résultats, encourageants, sont l’objet d’un article en cours de rédaction.

1.3.9 Dynamiques de photoémission

Les travaux que j’évoque maintenant concernent la dynamique d’un processus essentiel de la mécanique quantique, la photoémission. Une série d’expériences, menées à la fin des années 2000 par différents groupes de la communauté “atto”, a apporté un tout nouvel éclairage sur ce processus, en le revisitant dans le domaine temporel.

le continuum. Celle-ci est simplement imposée par les règles de sélections dipolaires en photoionisation, alors qu’elle résulte d’une dynamique non perturbative pilotée par le champ laser en GHOE. Nous explorons ce point dans une étude en cours initiée lors du stage de L3 de Etienne Bloch (printemps 2014)

15. Cette approche non hermitienne est équivalente à l’utilisation d’un potentiel absorbeur complexe dans l’hamiltonien [91], qui permet de s’affranchir de la description asymptotique de la fonction d’onde en “gommant” les processus dissociatifs (par exemple l’ionisation) loin de la zone d’interaction. J’ai notamment eu recours aux potentiels complexes pour le calcul des spectres de photoélectrons dans l’implémentation de la méthode MCTDHF (voir section 1.3.2 et plus particulièrement l’annexe C de la référence [6]).

Ces études ont mis en évidence des retards spectaculairement courts, allant de quelques attosecondes à quelques femtosecondes, lors de l'ionisation de cibles solides [93], d'atomes [17, 94] ou de molécules simples [13, 16]. Ces expériences entrent dans le cadre des spectroscopies attosecondes utilisant la GHOE, en dehors toutefois des méthodes "auto-sonde" évoquées précédemment : le rayonnement XUV émis par GHOE y est utilisé pour initier et/ou sonder, dans une cible secondaire, les processus d'ionisation étudiés. Elles ont toutes été réalisées en détournant les techniques interférométriques de caractérisation d'impulsions attosecondes déjà mentionnées, le *streaking* pour les impulsions uniques [53] et le RABBIT pour les trains d'impulsions [52], consistant à analyser des spectres de photoélectrons produits par le rayonnement attoseconde XUV "habillé" avec une impulsion IR. Suivant les expériences et les interprétations, cette dernière participe au processus étudié (il s'agit alors d'un processus à 2 photons XUV + IR) [13, 16] ou intervient pour sonder un processus à 1 photon XUV [17, 93, 94].

En plus de porter sur un processus très fondamental et populaire, ces premières mesures présentaient la particularité de concerner des grandeurs – les "temps d'ionisation" – dont la *signification* même était pour le moins incertaine au moment de leurs publications. Une intense activité théorique a donc rapidement accompagné ces résultats expérimentaux, portant sur la définition, l'interprétation et la possibilité de mesurer ces temps, et soulevant des questions plus générales sur le statut du temps en mécanique quantique. En particulier, de nombreuses études se sont focalisées sur l'influence de la mesure sur les valeurs observées, voir par exemple [95–100]. Notre groupe a abordé ces questions en participant à l'interprétation des mesures RABBIT effectuées dans l'Ar par le groupe de Anne L'Huiller à Lund [17] et plus particulièrement en ce qui me concerne, dans les molécules de N_2 au sein d'une collaboration impliquant le CEA Saclay et le CELIA à Bordeaux [13, 16].

Comme annoncé dans l'avant propos de ce document, j'ai choisi de présenter une mise en perspective détaillée de mes travaux sur ce thème majeur de mes recherches les plus récentes, dont l'ensemble fournit un aperçu très représentatif des démarches et méthodes utilisées dans le groupe. C'est l'objet même des chapitres faisant suite à la présentation générale de mes activités d'enseignement et de recherche. Le chapitre 2 revient sur le statut du temps en mécanique quantique non relativiste, et plus spécifiquement sur les bases théoriques permettant d'appréhender la photoionisation dans le domaine temporel. Le chapitre 3 s'attache à l'identification et l'interprétation des "temps" pouvant caractériser les dynamiques d'ionisation à 1 et 2 photons, et se termine par une présentation de la méthode RABBIT et de son utilisation pour accéder à ces dynamiques expérimentalement. Les points importants y sont illustrés par les résultats de simulations numériques effectuées sur des systèmes modèles simples. Enfin, le chapitre 4 est une présentation de mes premières contributions au domaine de la photoémission résolue en temps dans N_2 [13, 16], à la lumière des éléments présentés dans le chapitre 3.

Je me contente de présenter ci-dessous deux développements méthodologiques clés que j’ai menés lors de ces études.

Développements méthodologiques

Le premier de ces développements concerne la modélisation des expériences réalisées dans N_2 [13]. Les résultats de celles-ci indiquent une dépendance marquée de la dynamique d’ionisation à 2 photons vis-à-vis de la structure du continuum atteint transitoirement lors de la transition, ainsi que des états électronique *et* vibrationnel de l’ion N_2^+ à l’issue du processus. Afin d’interpréter ces observations, j’ai développé un modèle, le plus simple possible mais très polyvalent, pour pouvoir le soumettre à un grand nombre de simulations tout en reproduisant les caractéristiques essentielles de N_2 dans le cadre de cette étude.

Il s’agit d’un modèle $1D \otimes 1D$ permettant de reproduire la dynamique *vibronique* de la molécule. Il est constitué d’un cœur ionique caractérisé par un potentiel dépendant de la distance internucléaire ρ , premier degré de liberté du modèle, en interaction avec un électron dont la position x est le deuxième degré de liberté. Comme expliqué au chapitre 4 et en annexe C, ce modèle est suffisamment polyvalent pour pouvoir reproduire les niveaux d’énergie vibronique de la molécule impliqués dans l’étude expérimentale, correspondant aux premiers niveaux vibrationnels de l’ion dans ses deux premiers états électroniques (X et A , que l’on a déjà évoqués dans l’étude de reconstruction tomographique des OM de valence de N_2 , section 1.3.7), et du neutre à l’état électronique fondamental et dans un état autoionisant couplé à la voie X . La méthode numérique permettant de simuler exactement les dynamiques corrélées de ce modèle, par résolution non perturbative de l’équation de Schrödinger dépendant du temps, est présentée en annexe C.

Comme détaillé au chapitre 4, ce modèle s’est avéré particulièrement efficace, puisqu’il a permis de reproduire les résultats expérimentaux (notamment des “phases RABBIT” résolues vibroniquement) et d’en donner une interprétation en termes de dynamique d’ionisation, publiée dans l’article [16]. Il a depuis été adapté et utilisé pour des études variées, notamment dans le cadre des travaux en cours de François Risoud et Antoine Desrier mentionnés précédemment.

Le second développement majeur de ces études concerne la description du continuum d’ionisation des atomes et molécules. Il est usuel de représenter ce continuum à partir d’ondes de diffusion héritées de la théorie des collisions [101]. Ce choix entraîne toutefois quelques difficultés d’interprétation, notamment vis-à-vis des dynamiques d’ionisation. Il est maintenant établi que les “retards” associés à l’ionisation à 1 photon sont à relier uniquement à la diffusion de l’électron par le potentiel ionique dans le continuum, l’absorption du photon en soi étant instantanée. Ces retards sont en général définis par comparaison au mouvement de l’électron dans le potentiel Coulombien, qui représente le comportement longue portée universel des potentiels ioniques,

de sorte à mettre l'accent sur les contributions courtes portées propres à chaque espèce chimique – atome ou molécule. Formellement, ils s'expriment comme les retards de groupe associés aux fonctions d'onde du continuum atteintes par la transition.

La relative simplicité de la *définition* de ces retards (attention, je ne parle pas ici de leur mesure ou de leur calcul ...) s'efface toutefois lorsqu'on décrit le continuum dans le formalisme conventionnel des fonctions de diffusions, en l'occurrence les ondes entrantes. La principale raison à cela est qu'il s'agit de fonctions *complexes*, dont la phase se transfère à l'argument de l'amplitude de transition dipolaire, de l'état lié initial vers l'état final, aboutissant à des mésinterprétations des retards par exemple comme "le temps qu'il faut pour absorber un photon".

Nous avons développé un formalisme alternatif, reposant sur le concept de "fonction d'onde sélectionnée" par la transition, directement fournie par la théorie des perturbations au premier ordre – théorie qui s'applique rigoureusement pour la simple photoémission. La fonction d'onde sélectionnée, qui est notamment *réelle*, permet de ramener au premier plan la nature des retards d'ionisation à 1 photon, comme nous l'illustrons en 3.3 par des simulations sur des systèmes modèles simples.

Ces études ont été menées en grande partie lors des stages de M2 de Morgane Vacher et Romain Gaillac. Elles sont l'objet d'un chapitre de livre publié [28], d'un article soumis [29] et d'un autre en préparation. Elles sont par ailleurs au centre de collaborations en cours avec nos collègues expérimentateurs du CEA Saclay.

1.3.10 Au sujet des méthodologies

La variété d'approches envisageables pour simuler ou modéliser la structure et les dynamiques des atomes et des molécules constitue un vaste éventail allant des modèles simples à dimensions réduites, auxquels j'ai eu principalement recours lors de mes récentes recherches, jusqu'aux méthodes "exactes" qui ont fait l'objet de mes travaux de thèse et de stage postdoctoral ¹⁶. Il me semble important de préciser que ces différentes approches ne s'opposent en aucun cas, mais au contraire se complètent.

Les méthodes exactes demandent un important travail d'algorithmique et de programmation et entraînent des temps de calcul et/ou des besoins en mémoire considérables. Le code de collisions développé dans le groupe comporte par exemple plusieurs dizaines de milliers de lignes, et les temps d'exécutions pour obtenir des sections efficaces convergées se comptent en jours ou en semaines. Lorsqu'elles sont abordables, ces méthodes ont pour objectif de fournir des résultats quantitatifs à comparer avec l'expérience, ou bien venant compléter ou anticiper celle-ci.

Les modèles simples, quant-à-eux, ne sont pas uniquement invoqués lorsqu'"on ne sait pas résoudre l'équation de Schrödinger", mais avant tout conçus pour dégager une image simple de situations *a priori* complexes. C'est le cas par exemple de

16. Les approches analytiques sont plutôt à rapprocher des modèles "simples", puisqu'elles ne s'avèrent exactes que pour de rares systèmes de référence ...

la méthode SFA, qui procure une image extraordinairement simple de la GHOE, ou du modèle vibronique $1D \otimes 1D$ que j'ai développé pour l'interprétation de mesure expérimentales complexes, dans l'étude des dynamiques d'ionisation de N_2 . Les efforts que demandent ces approches sont concentrés sur la modélisation et l'interprétation, en amont et en aval des simulations elles-mêmes. Elles sont indispensables à l'anticipation, la validation et l'interprétation des résultats obtenus par le biais des méthodes exactes ou expérimentalement – à condition d'en bien cerner les limites de validité.

1.4 Projets de recherche

Mes projets de recherche actuels ont comme fil conducteur la modélisation, la caractérisation et le contrôle des processus ultra-rapides dans des systèmes moléculaires de plus en plus complexes. Ils s'inscrivent pour le moyen terme dans la continuité de nouvelles approches abordées au cours de mes récentes activités. Je développe ci-dessous les principaux axes de recherche envisagés, qui sont notamment au programme du projet ANR CIMBAAD, démarré à l'automne 2015 en collaboration avec le CEA Saclay (PI Pascal Salières) et l'ILM à Lyon.

Contrôle des dynamiques de paquets d'ondes électroniques

Nos récentes simulations et analyses de photoémission à 2 photons *via* des continua structurés, caractérisée dans le domaine temporel avec la méthode interférométrique RABBIT, ouvrent des perspectives prometteuses sur le *contrôle* attoseconde des dynamiques électroniques et vibroniques. Les études initiales menées sur la molécule N_2 (voir [13, 16] et chapitre 4) et les travaux récents effectués dans He par Lou Barreau et Vincent Gruson au CEA Saclay (voir [31] et figure 3.15) permettent d'envisager une caractérisation complète et un façonnage temporel des paquets d'ondes vibroniques créés par ionisation moléculaire à 2 photons.

Pour atteindre ce but, nos collègues expérimentateurs du CEA Saclay et de l'ILM Lyon envisagent le recours à diverses techniques de pointe : laser de génération accordable en fréquence basé sur un OPA (*optical parametric amplifier*) [102, 103], alignement moléculaire non adiabatique [104], détection VMI résolue spectralement et angulairement [105], le tout articulé autour d'un dispositif interférométrique RABBIT. Ainsi combinées, ces techniques ont comme objectif ultime de permettre une caractérisation et un contrôle de la structure spatio-temporelle des paquets d'ondes électroniques dans le référentiel de la molécule. Dans une large perspective, ces dispositifs expérimentaux seront appliqués à l'étude des dynamiques vibroniques dans des molécules allant de système tests (tels que N_2 , CO_2 ...) aux plus gros systèmes (tels que C_{60} [106] et autres fullérènes), à l'aide de spectroscopies à 2 photons (RABBIT) ou hautement non-perturbatives (GHOE auto-sonde).

Le support théorique anticipant ou accompagnant de tels travaux nécessite une utilisation simultanée de modèles simples pour l'interprétation et de méthodes exactes pour la prédiction ou la validation quantitative des mesures. Deux grands défis se dessinent, pour décrire les dynamiques accompagnant les processus allant de la photoémission à la GHOE en champ intense : obtenir de bonnes descriptions du continuum, que ce soit par des états stationnaires ou des paquets d'ondes, et tenir compte au mieux des corrélations tant électroniques que vibroniques. Je présente ci-dessous les principaux développements que j'envisage, et dont l'utilisation dépassera le cadre déjà ambitieux du projet mentionné ci-dessus.

Représentation du continuum électronique

Les difficultés liées à la représentation correcte du continuum d'ionisation constituent un défi récurrent de nos études. Plusieurs de mes projets portent sur le développement et l'optimisation de méthodes numériques visant à répondre à ces difficultés, que ce soit pour les traitements dépendant ou indépendants du temps.

Le problème de représentation des fonctions d'onde est particulièrement complexe dans la modélisation des dynamiques non perturbatives prenant place dans les molécules. En effet, la simulation de ces dynamiques par résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps revient à propager des paquets d'ondes polyélectroniques couvrant simultanément des états liés *et* le continuum sur une vaste gamme d'énergie.

Comme précisé précédemment, je suis actuellement impliqué dans un projet du LABEX MICHEM visant à décrire la GHOE moléculaire avec une approche de type TDCI, où les fonctions de base sont issues de calculs standard de la chimie quantique et corrigées pour une prise en compte *ad hoc* du continuum. Le sujet de thèse que Marie Labeye a commencé en septembre 2015 sous mon co-encadrement consistera à s'affranchir plus encore des problèmes apportés par des fonctions de type GTO pour décrire le continuum. Il est prévu que Marie développe une approche mixte, combinant l'expertise de la chimie quantique pour décrire les états liés et une représentation délocalisée du continuum reposant sur une discrétisation de type *B-spline* [107]. Il s'agit aussi d'une approche TDCI, particulièrement adaptée à la description des dynamiques riches et corrélées se produisant au niveau d'états autoionisants.

Je prévois par ailleurs de développer le concept de "fonction d'onde sélectionnée" et son utilisation. Nous avons montré à l'aide de premières simulations sur des modèles simples que cette classe de fonctions d'onde stationnaires du continuum s'avère particulièrement simple à manipuler et à interpréter, et qu'elle est suffisamment polyvalente pour décrire simultanément et sans ambiguïté les dynamiques de photoémission d'une part (voir sections 1.3.9 ci-dessus et 3.3 dans la suite) et de recombinaison dans la GHOE d'autre part (voir figure 1.10). La suite du travail visera donc à étendre son application aux modèles moléculaires réalistes, dans l'esprit du code EPOLYSCAT développé par Robert Lucchese [108, 109].

Il s'agit de projets à long terme, dont le but commun est d'aboutir à des descriptions appropriées du continuum électronique dans les molécules. Ces projets se développeront de façons progressives. Nous partirons des modèles les plus simples, sur lesquelles une grande variété de tests numériques est envisageable, pour valider de proche en proche des techniques dont les applications aux modèles les plus réalistes nécessiteront le recours au calcul intensif.

Une première étape de ces projets consistera à implémenter les modèles pour les systèmes à deux électrons, toujours 1D. Il s'agit de systèmes pour lesquels il est encore relativement simple de résoudre les équations de la mécanique quantique avec des temps de calcul restant de l'ordre la journée. Ces simulations numériquement exactes permettront de tester la qualité de représentation des paquets d'ondes avec l'approche TDCI mixte d'une part, et de confronter l'analyse des "fonctions sélectionnées" à la vraie dynamique d'ionisation selon la méthodologie développée au chapitre 3. Afin d'anticiper au plus tôt la transition vers les systèmes réalistes, on utilisera une représentation des orbitales 1D du continuum en ondes partielles, très analogue au développement sur les harmoniques sphériques habituel en 3D (voir annexe B). Nous prévoyons ensuite de généraliser les premiers résultats aux systèmes 1D polyélectroniques en utilisant comme référence l'approche MCTDHF (voir 1.3.2), dont une limitation toutefois identifiée est de difficilement converger dans la prise en compte des processus hautement corrélés tels que ceux induits par les états autoionisants [6]. Dépasser ces limitations avec les techniques que nous développerons sera primordial, tant les continua structurés sont sources de dynamiques particulièrement riches notamment pour le façonnage cohérent de paquets d'ondes complexes.

Le passage à 3D se fera tout d'abord par les atomes et les diatomiques. Concernant ces dernières, H_2^+ constituera un système de référence particulier, puisque il est possible de décrire numériquement son continuum avec une grande précision [110, 111]. Les systèmes polyélectroniques les plus simples permettront de tester la convergence des résultats caractérisant la dynamique dans le continuum vis-à-vis de la représentation du cœur ionique avec les bases standard de la chimie quantique, dans les approches de type "champ moyen" d'une part puis corrélées ensuite. Ces codes tests devront être écrits de façon très générale, en anticipation de leur application à la plus grande variété possible de molécules.

Dynamiques vibroniques corrélées

Un autre axe de recherche que je tiens à développer concerne la dynamique corrélée des électrons et noyaux, induite ou sondée dans les molécules par des impulsions de lumière intenses et/ou ultra-brèves. Sous de telles conditions extrêmes – fortes intensités et spectres larges bandes – désintriquer les degrés de libertés électroniques et nucléaires n'est plus possible. Des raisonnements basés sans précaution sur l'image commune fournie par l'approximation de Born Oppenheimer peut amener à de sévères

mésinterprétations. Il y a donc une réelle nécessité de développer des approches théoriques reproduisant à divers degrés de raffinement les caractéristiques essentielles des molécules dans les conditions considérées, pour aboutir à une compréhension correcte de ces dynamiques complexes.

Dans cette optique, je vais poursuivre le développement et l'utilisation du modèle vibronique "minimal" $1D \otimes 1D$, qui a déjà fait preuve de son efficacité pour décrire les dynamiques de photoionisation de diatomiques près du seuil [16] ou les dynamiques vibroniques prenant place lors de la GHOE moléculaire (travaux initiés lors de la thèse de François Risoud). C'est le sujet de la thèse que Antoine Desrier commencera sous ma co-direction à la rentrée 2015. Antoine a déjà consacré son stage M2 à l'adaptation du code existant pour la prise en compte de la dynamique nucléaire sur plusieurs voies électroniques couplées, typiquement *via* des intersections coniques [112, 113]. Une première application consistera à simuler et analyser les dynamiques complexes se produisant dans SO_2 en photoionisation et en GHOE, qui ont déjà été étudiées dans le groupe à l'aide de modèles alternatifs dans le cadre de la thèse de Camille Lévéque [80–82].

Ces travaux, et les résultats d'autres tests sur des systèmes variés, devraient notamment permettre de raffiner le modèle SFA appliqué à la GHOE moléculaire, et *in fine* servir à proposer des modèles simples applicables à l'interprétation d'expériences effectuées sur des molécules complexes.

Ces projets s'inscrivent dans la transition amorcée il y a peu de l'*atto-physique* vers l'*atto-chimie* [21], et devraient y apporter des contributions notables. Ils seront menés dans le cadre de collaborations existantes ou se formant avec des équipes d'expérimentateurs, en particulier au CEA Saclay et à l'ILM de Lyon. Ils bénéficieront du développement de nouvelles sources laser, disposant par exemple de fréquences accordables sur une large gamme dans l'IR moyen ou encore de faisceaux de photons "vrillés" (*twisted photons*) [32, 114, 115], adaptées à la conception de spectroscopies moléculaires novatrices à base de GHOE.

Chapitre 2

Le temps et la mécanique quantique

Les premières expériences de photoémission *résolue en temps* à l'échelle de l'attoseconde [13, 17, 93, 94], évoquées en section 1.3.9 et que l'on abordera dans les chapitres suivants, ont en commun de soulever une question simple : À quoi correspondent les “temps d'ionisation” mesurés ? Répondre à cette question pour un processus aussi fondamental que la photoémission nécessite de revenir sur le statut du temps en mécanique quantique.

Les discussions portant sur ce point ne sont pas nouvelles en soi – les premières étant concomitantes à l'établissement de la mécanique quantique elle-même. Ce qui suit n'aborde le sujet que partiellement, en se limitant au cadre qui nous intéresse ici, à savoir la physique atomique et moléculaire aux échelles de l'électron-Volt et de l'attoseconde. Ce travail en grande partie bibliographique, mené dans le groupe sous l'impulsion d'Alfred Maquet, a fait l'objet d'un article de revue [25].

2.1 Temps vs. énergie

La formule la plus célèbre associée au temps en mécanique quantique est certainement l'inégalité de Heisenberg

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.1)$$

qui traduit l'impossibilité de déterminer simultanément, avec une précision arbitraire, l'énergie E et le temps t auxquels se produit un processus donné. Cette relation et son équivalent pour la paire position–quantité de mouvement,

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (2.2)$$

ont pour corolaire notoire l'impossibilité de conférer une trajectoire, au sens usuel de la mécanique classique, à un système quantique. Formellement, chacune de ces

deux relations peut être vue comme découlant d’une relation de Fourier entre deux amplitudes de distributions,

$$\Psi(t) = \int \psi(E) \times e^{-i\frac{Et}{\hbar}} dE \quad (2.3)$$

pour la paire énergie–temps, et

$$\Phi(p) = \int \phi(x) \times e^{-i\frac{xp}{\hbar}} dx \quad (2.4)$$

pour la paire position–quantité de mouvement. Les incertitudes ΔE , Δt , Δx et Δp sont alors définies comme les écarts-type des distributions $|\psi(E)|^2$, $|\Psi(t)|^2$, $|\phi(x)|^2$ et $|\Phi(p)|^2$ respectivement¹. L’analogie s’arrête cependant ici. En effet, la relation 2.3 découle directement de la relation de Planck

$$E = \hbar\omega \quad (2.5)$$

où ω est la pulsation, variable conjuguée du temps, tandis que la relation 2.4 est une conséquence de la relation de commutation fondamentale entre les opérateurs position \hat{x} et quantité de mouvement \hat{p} ,

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar. \quad (2.6)$$

Il s’agit là de deux postulats totalement différents de la mécanique quantique. Toutefois, la similitude entre les deux relations d’incertitude pose la question, initialement formulée par Heisenberg lui-même [117], de l’existence d’un hypothétique opérateur temps \hat{t} vérifiant la relation de commutation

$$[\hat{H}, \hat{t}] = i\hbar \quad (2.7)$$

avec l’opérateur hamiltonien \hat{H} du système considéré. Il s’avère qu’un tel opérateur \hat{t} ne peut exister, en vertu du théorème de Stone–von Neumann [25]. Ce théorème établit en effet que le commutateur de deux observables ne peut être une constante que lorsque le spectre de l’une et de l’autre couvrent l’ensemble continu et non borné des réels – ce qui n’est pas le cas de \hat{H} (voir annexe A).

Cette propriété conforte l’idée, encore débattue [25, 118], selon laquelle le temps n’est pas une *observable* de la mécanique quantique. Il s’agit plutôt d’un paramètre externe (une “invention humaine”, pour reprendre une expression de John Briggs [119]),

1. Dédire ainsi l’inégalité 2.1 de la relation 2.3 n’est rigoureusement possible que si les amplitudes sont continues. Lorsqu’on se place dans la partie discrète du spectre, $\psi(E)$ s’exprime en termes de fonctions de Dirac et la distribution $|\psi(E)|^2$ est mal définie. Dans ce cas, l’inégalité 2.1 s’obtient à l’aide du théorème d’Ehrenfest (voir par exemple Messiah [116], chapitre VIII, §13). Le problème ne se pose toutefois pas ici, puisqu’on s’intéresse à la dynamique dans des continua d’ionisation. Quant à la paire position–quantité de mouvement, le lien entre 2.2 et 2.4 est garanti par la continuité des variables x et de p , elle-même inhérente à la relation de commutation fondamentale 2.6 (voir Annexe A).

introduit pour tenir compte de l'interaction entre le système considéré et un environnement extérieur, dans le cadre des approximations *semi-classiques*. Celles-ci comprennent les approches utilisées dans notre groupe pour décrire d'une part les collisions atomiques et moléculaires (où le temps est introduit en conférant une *trajectoire* au mouvement relatif des noyaux partenaires de collision, voir section 1.3.1), et d'autre part l'interaction matière et rayonnement (*via* un champ électrique classique dépendant du temps, sans que la notion de photon n'apparaisse dans l'hamiltonien, voir section 3.2.2).

Nous ne développerons pas plus en avant le vaste sujet du temps en mécanique quantique, qui dépasse de loin le cadre de nos études.

La relation centrale, pour répondre à la question posées par les expérience de photoémission résolues en temps, est en fait l'équation 2.3 reliant les amplitudes de distributions spectrales et temporelles. Cette relation de Fourier laisse le choix, au moins pour un théoricien, de travailler directement dans le domaine temporel ou indirectement dans le domaine spectral. Dans le premier cas, on peut s'intéresser au profil temporel complet $|\Psi(t)|^2$ ou se contenter de grandeurs caractéristiques, telles que le temps moyen associé à ce profil. Dans le deuxième cas, il faut avoir recours aux outils standard de la mécanique ondulatoire, permettant de caractériser la dynamique d'un paquet d'ondes *via* les concepts de vitesse et de retard de groupe. En pratique, le point de vue choisi dépend bien entendu des méthodes, expérimentales ou numériques, à disposition.

2.2 Outils d'analyse de la mécanique ondulatoire : le formalisme de Wigner

L'échelle de temps atteinte dans les expériences de photoionisation qui nous intéressent se situe bien en deçà de la résolution des dispositifs de type "temps de vol" disponibles actuellement : il n'est (malheureusement) pas question d'accéder *en temps réel* à la dynamique des paquets d'ondes électroniques émis [120]. Les méthodes expérimentales utilisées pour atteindre une telle résolution reposent donc sur des approches interférométriques. Les grandeurs effectivement mesurées sont des *phases*, et les temps associés sont les *retards de groupe* définis à partir des variations spectrales de ces dernières. Avant de s'intéresser plus en détail à l'origine de ces phases et à l'information qu'elles contiennent, il faut noter que le terme "déphasage" est plus approprié, puisqu'un interféromètre mesure une différence de phases entre deux signaux. Transposé dans le domaine temporel, on parle bien d'un retard (*delay* en anglais), c'est-à-dire un décalage temporel entre deux événements. Ce point est particulièrement important, puisqu'il implique de préciser une référence pour définir et mesurer les phases et les temps associés.

En mécanique quantique, la notion de retard de groupe héritée de la physique ondulatoire permet d’interpréter, en terme de dynamique de diffusion, les fonctions d’onde du continuum solutions de l’équation de Schrödinger *indépendante* du temps. Des explications claires et détaillées peuvent être trouvées dans l’article séminal de Wigner [121], ou bien dans le livre récent de David J. Tannor [122] dédié à la dépendance temporelle en mécanique quantique. Nous nous contentons ici d’illustrer l’interprétation de cette notion en traitant la diffusion quantique d’une particule par un potentiel attracteur, à une dimension.

Dans ce qui suit, nous montrons dans quelle mesure la dynamique de collision – en particulier l’influence du potentiel – peut être mise en évidence d’une part par une analyse intuitive de paquet d’ondes dans un traitement dépendant du temps, et d’autre part en analysant les fonctions d’onde du continuum appropriées dans une approche indépendante du temps, avec le formalisme de Wigner. Nous verrons ensuite que les outils de simulation introduits ici pour le cas d’une collision pourront directement être adaptés à l’étude théorique des dynamiques de photoionisation.

2.2.1 Dynamique d’un paquet d’onde

Nous considérons une particule de masse m , de position x , décrite par un paquet d’ondes $|\Psi(t)\rangle$ dont l’évolution est régie par l’équation de Schrödinger dépendant du temps. Ce paquet d’ondes peut être caractérisé à chaque instant par sa position et sa quantité de mouvement moyennes :

$$\langle x \rangle_t = \langle \Psi(t) | \hat{x} | \Psi(t) \rangle \quad (2.8)$$

$$\langle p \rangle_t = \langle \Psi(t) | \hat{p} | \Psi(t) \rangle \quad (2.9)$$

ainsi que ses largeurs :

$$(\Delta x)_t = \sqrt{\langle \Psi(t) | \hat{x}^2 | \Psi(t) \rangle - \langle \Psi(t) | \hat{x} | \Psi(t) \rangle^2} \quad (2.10)$$

$$(\Delta p)_t = \sqrt{\langle \Psi(t) | \hat{p}^2 | \Psi(t) \rangle - \langle \Psi(t) | \hat{p} | \Psi(t) \rangle^2}. \quad (2.11)$$

On choisit un paquet d’ondes suffisamment localisé pour que les grandeurs moyennes $\langle x \rangle_t$ et $\langle p \rangle_t$ soient effectivement représentatives de la position et de la quantité de mouvement de la particule. Cette précision n’est pas anodine : elle suppose que $(\Delta x)_t$ et $(\Delta p)_t$ soient petits simultanément, c’est-à-dire que le paquet d’ondes présente *a priori* un caractère “classique” notable.

La densité de probabilité de présence $|\Psi(x, t)|^2$ d’un tel paquet d’ondes, obtenue par résolution numérique de l’équation de Schrödinger dépendant du temps, est représentée sur la figure 2.1 (en bleu) à différents instants de sa diffusion par un potentiel à courte portée (en noir). Le paquet se propage de la gauche vers la droite, et on a choisi par simplicité un cas pour lequel la réflexion sur le potentiel est quasi nulle. Tant que

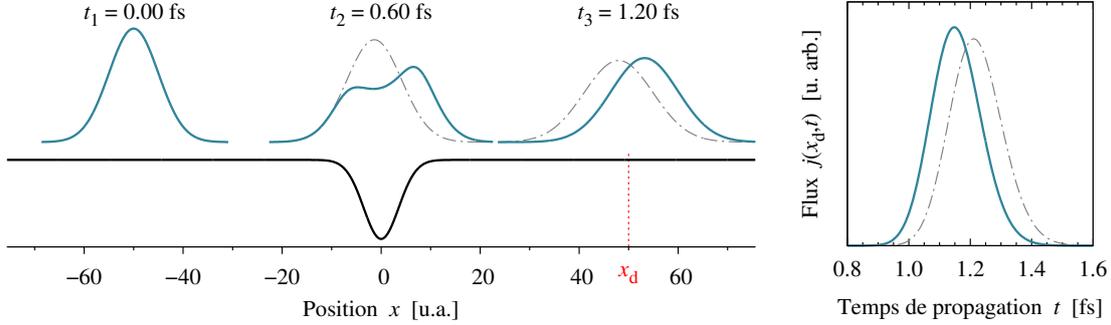


FIGURE 2.1 – Diffusion d'un paquet d'ondes gaussien par un potentiel court portée. À gauche : ——— densité de probabilité de présence de la particule diffusée $|\psi(x, t)|^2$ avant (t_1), pendant (t_2) et après (t_3) collision ; - - - - paquet d'ondes diffusé librement. À droite : flux calculé en x_d pour la particule diffusée (———) et pour la particule libre (- - -). Simulations effectuées pour un paquet d'ondes d'énergie moyenne $\bar{E} = 54.4$ eV, de largeur initiale $(\Delta x)_{t_1} = 10$ u.a., diffusé par le potentiel $V(x) = -136 \exp(-x^2/25)$ eV (x en u.a.). Masse de la particule : $m = 1$ u.a.

le paquet évolue librement, sa position moyenne $\langle x \rangle_t$ suit une trajectoire uniforme à la vitesse $\langle p \rangle_{t_1}/m$, où $\langle p \rangle_{t_1}$ est la quantité de mouvement moyenne initiale, tout en s'étalant². Sous l'action du potentiel, $|\Psi(x, t)|^2$ se déforme nettement, son extension $(\Delta x)_t$ étant comparable à la portée du potentiel. Les composantes les plus rapides, arrivées en premier, sont accélérées par le potentiel avant les plus lentes : on voit clairement en t_2 le paquet d'ondes se séparer en deux structures associées aux composantes rapides (à droite) et lentes (à gauche). Après le passage au travers du potentiel, le paquet d'ondes retrouve sa distribution en p initiale et un profil spatial peu structuré (voir t_3), les composantes de queue ayant rattrapé celles de tête.

L'influence du potentiel apparaît clairement si l'on compare le paquet d'ondes après diffusion à celui obtenu au même instant après propagation sans potentiel, partant des mêmes conditions initiales. Ce paquet d'ondes *de référence* est représenté en tirets gris sur la figure 2.1. Les deux paquets en t_3 sont semblables, à ceci près que le paquet diffusé est en avance sur le paquet libre puisqu'il a été temporairement accéléré. Ce décalage en temps peut être quantifié en analysant le profil temporel des paquets d'ondes, en une position x_d située au delà de portée du potentiel (indiqué en rouge sur la figure 2.1). La méthode d'analyse que nous avons choisie repose sur le flux calculé en x_d , $j(x_d, t)$. Le cadre à droite de la figure 2.1 montre l'évolution de celui-ci en fonc-

2. L'élargissement au cours du temps indique que le front du paquet contient les composantes les plus rapides, tandis que sa queue contient les plus lentes. Ceci est lié aux conditions initiales (arbitraires) de la simulation. On est parti à t_1 d'un paquet d'ondes gaussien réel, *i.e.* sans variation spectrale de phase : il s'agit d'un état vérifiant $(\Delta x)_t (\Delta p)_t = \hbar/2$. Partant de t_1 , le paquet ne peut donc que s'élargir spatialement afin de respecter l'inégalité de Heisenberg – sachant que $(\Delta p)_t$ reste constant lors de la libre propagation.

tion du temps, lors du passage du paquet d'ondes diffusé (bleu). Le temps de parcours (ToF pour “*time of flight*”) du paquet d'ondes jusqu'au détecteur virtuel placé en x_d peut alors être évalué numériquement comme le temps moyen

$$\text{ToF}(x_d) = \frac{\int t \times j(x_d, t) dt}{\int j(x_d, t) dt}. \quad (2.12)$$

La même procédure appliquée au paquet d'ondes propagé librement donne la courbe de flux présentée en tirets gris sur la même figure. Le décalage entre les deux courbes met en évidence, directement dans le domaine temporel, le “retard” entre les deux paquets d'ondes, que l'on peut évaluer comme

$$\Delta\text{ToF} = \text{ToF}(x_d) - \text{ToF}_{\text{ref}}(x_d) \quad (2.13)$$

où $\text{ToF}_{\text{ref}}(x_d)$ est le temps de vol de référence du paquet d'ondes libre.

Avec les paramètres de simulation choisis, le retard est évalué à -0.06 fs (il s'agit bien d'un retard *négligeable*, puisque le potentiel accélère la particule !).

2.2.2 Analyse des états stationnaires

Nous passons maintenant à l'autre face de la médaille, c'est-à-dire de la relation de Fourier 2.3, où l'on exprime le paquet d'ondes comme une combinaison linéaire

$$\Psi(x, t) = \int c(E) \phi_E(x) \times e^{-i\frac{Et}{\hbar}} dE \quad (2.14)$$

de fonctions stationnaires $\phi_E(x)$ solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (d'où le nom “paquet d'ondes”...). Le continuum étant dégénéré (doublement à 1D), une infinité de bases différentes est envisageable. L'idée ici est de s'intéresser aux états stationnaires pouvant être interprétés individuellement, au regard du processus de diffusion considéré. De tels états sont définis dans le cadre de la théorie des collisions à partir de leur comportement asymptotique en ondes planes [121].

À titre d'illustration, nous montrons en figure 2.2 la partie réelle de la fonction d'onde stationnaire calculée numériquement pour l'énergie moyenne du paquet d'ondes \bar{E} (courbe violette). De part et d'autre du potentiel, la fonction présente un comportement sinusoïdal, de nombre d'ondes $k(\bar{E}) = \sqrt{2m\bar{E}}/\hbar$: les fonctions d'onde stationnaires décrivant la collision s'expriment effectivement en termes d'ondes planes là où la particule évolue librement. Dans la zone d'influence du potentiel ($-10 \text{ u.a.} \lesssim x \lesssim +10 \text{ u.a.}$), la fréquence des oscillations augmente, traduisant l'accélération locale de la particule. Cette augmentation transitoire de la fréquence d'oscillation induit, en sortie de potentiel (à droite, $x \gtrsim +10 \text{ u.a.}$), un déphasage de l'onde par rapport à ce qu'elle aurait été sans potentiel³ (représentée en gris). Ainsi, à chaque énergie E ,

3. L'action du potentiel se retrouve aussi sur les amplitudes des fonction d'onde, permettant d'exprimer dans le cas général les coefficients de transmission et de réflexion. La recherche d'informations sur un potentiel diffuseur à partir des déphasages et amplitudes des fonctions d'onde associées constitue une discipline en soi, entrant dans le cadre général des “problèmes inverses” [123].

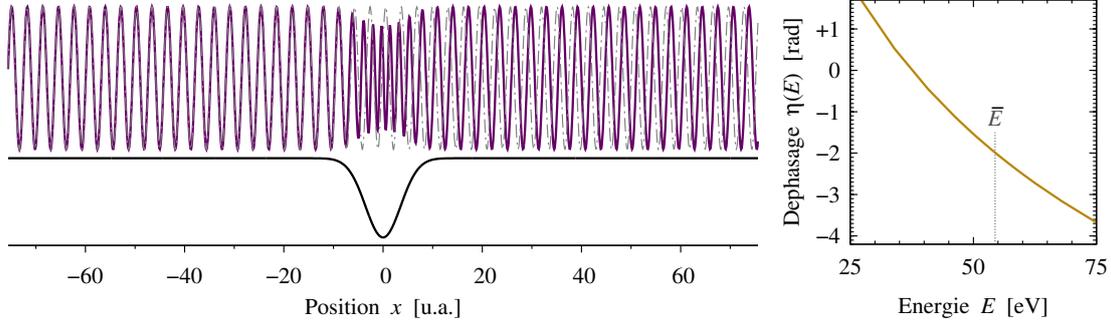


FIGURE 2.2 – Diffusion d’une particule par un potentiel à courte portée. À gauche : — fonction d’onde (partie réelle) représentant la particule diffusée en provenance de $x \rightarrow -\infty$, avec une énergie 54.4 eV ; - - - fonction d’onde (partie réelle) représentant la particule libre à la même énergie. À droite : — déphasage de l’onde diffusée par rapport à l’onde libre, en fonction de l’énergie. $\bar{E} = 54.4$ eV représente l’énergie moyenne du paquet d’ondes dans la simulation dépendant du temps (voir figure 2.1 et sa légende).

la fonction d’onde se comporte asymptotiquement à droite du potentiel comme

$$\phi_E(x) \sim e^{i[kx + \eta(E)]} \quad (2.15)$$

où $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ et $\eta(E)$ représente le déphasage par rapport à l’onde propagée librement e^{ikx} . Le cadre à droite de la figure 2.2 montre la variation de ce déphasage en fonction de E pour le potentiel gaussien considéré, dans la zone spectrale couverte par le paquet d’ondes simulé dans l’approche dépendant du temps. Le retard de groupe est donné par la dérivée spectrale de $\eta(E)$. Le paquet d’ondes étant suffisamment peu structuré, on s’attend à ce que le retard de groupe évalué à l’énergie moyenne \bar{E} ,

$$\tau(\bar{E}) = \hbar \left. \frac{\partial \eta(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}} \quad (2.16)$$

soit représentatif du retard induit par le potentiel sur sa dynamique [121, 122]. Dans le cas considéré, on obtient $\tau(\bar{E}) = -0.06$ fs, valeur identique à celle obtenue pour le calcul de ΔToF présenté précédemment (équation 2.13).

2.2.3 Dans “retard de groupe” ...

Nous avons ainsi illustré l’équivalence entre approches dépendant et indépendantes du temps dans le traitement de la diffusion en mécanique quantique, garantie par la relation de Fourier 2.3 et établie de longue date en mécanique ondulatoire (on doit les notions de vitesse et retard de groupe à Rayleigh).

... *il y a "groupe"*

Il ne faut toutefois pas perdre de vue que cette équivalence n'est exploitable *via* le concept de retard de groupe que lorsque les grandeurs telles qu'énergie moyenne et temps moyen sont effectivement représentatives de la dynamique du paquet d'ondes (du *groupe*) étudié. Il faut que celui-ci soit peu structuré (idéalement gaussien) et se comporte de façon suffisamment *classique* pour rester raisonnablement localisé le long d'une trajectoire. Dans le cas contraire, il faut se résoudre à considérer le paquet dans son intégralité, dans le domaine spectral *ou* dans le domaine temporel.

... *et il y a "retard"*

Un autre point important à garder en tête est la nécessité de spécifier sans ambiguïté la référence lorsque l'on évoque un retard dans le domaine temporel⁴, ou un déphasage dans le domaine spectral.

Dans le chapitre suivant, nous allons voir comment le formalisme de Wigner s'applique au processus de photoémission, permettant ainsi d'appréhender la dynamique d'un processus élémentaire habituellement évoqué sans qu'il soit fait explicitement référence au temps.

4. Ce que la RATP manque parfois de faire, au moins pour la ligne B du RER avec laquelle j'effectue mes principales incursions expérimentales dans le vaste domaine des retards.

Chapitre 3

Dynamiques des processus élémentaires : la photoémission revisitée

Ce chapitre présente les bases théoriques permettant d’appréhender les processus de photoémission dans le domaine temporel – dans la perspective des études expérimentales réalisées récemment. Nous nous intéresserons particulièrement aux cas où les profils temporels des paquets d’ondes électroniques émis peuvent être caractérisés par des retards de groupe. La notion de phase γ joue donc un rôle central.

Le chapitre est organisé comme suit. La section 3.1 passe en revue les diverses contributions à la phase accumulée par un photoélectron. La section 3.2 présente ensuite les outils numériques que nous avons développés et utilisés pour mettre en évidence la dynamique de photoémission dans des simulations sur des modèles simples. Les résultats des simulations sont présentés et commentés en section 3.3 et 3.4. Enfin, la section 3.5 expose les principes de la méthode interférométrique RABBIT et de ses utilisations pour accéder aux “temps d’ionisation”, illustrées ici aussi par des simulations sur des modèles simples. Un résumé est donné en section 3.6. Les résultats de simulations présentés dans ce chapitre ont été obtenus en grande partie au moyen d’outils développés lors des stages de M2 de Morgane Vacher et Romain Gaillac.

3.1 Contributions à la phase d’ionisation

Du point de vue d’un photoélectron, le processus de photoémission peut être considéré comme une demi-collision. Cette analogie justifie l’utilisation du formalisme développé dans le cadre de la théorie des collisions pour le traitement théorique de la photoémission. En l’occurrence, il s’agit de décrire la dynamique de photoionisation à partir du retard de groupe associé à la phase spectrale accumulée par le photoélectron au cours du processus.

La théorie des perturbations appliquée à l'ordre minimal nécessaire pour décrire exactement la photoémission (1^{er} ordre à 1 photon, 2^e ordre à 2 photons ...) met en évidence trois contributions à cette “phase d'ionisation” :

- (i) la phase ϕ héritée du rayonnement responsable de l'ionisation ;
- (ii) la phase θ éventuellement acquise lors de la transition, héritée de l'opérateur associé dans le traitement quantique ;
- (iii) le déphasage η induit par le potentiel ionique lorsque l'électron quitte l'ion parent, dans l'état final.

Initiation du processus

La première contribution permet de définir “quand” le rayonnement vient initier le processus, par rapport à une horloge externe fixée arbitrairement lors d'une expérience ou une simulation. Ce transfert de phase, du rayonnement vers le photoélectron, est au cœur des techniques de caractérisation à l'échelle attoseconde des impulsions XUV que sont le RABBIT [52, 55] et le *streaking* [53, 124]. Une impulsion “sonde” IR y joue le rôle d'horloge externe. Nous reviendrons sur la méthode de caractérisation RABBIT en section 3.5 de ce chapitre.

Transition et diffusion

La deuxième contribution mentionnée ci-dessus permet de définir un “retard de transition”. Nous verrons que ce dernier se manifeste dès lors que l'on considère une transition multiphotonique résonante – c'est-à-dire lorsqu'un état propre du système (lié ou non) est atteint transitoirement – et qu'il est rigoureusement nul dans les transitions à 1 photon.

La troisième contribution n'est rien d'autre qu'une phase de diffusion telle que celle évoquée en section 2.2 pour caractériser la dynamique de collision sur un potentiel – la différence entre une photoionisation et une collision résidant dans les conditions initiales de la diffusion. Cette contribution participe à la dynamique de tout processus d'ionisation, et c'est à elle que se réfèrent les premières expériences de photoionisation atomique résolues en temps, effectuées dans l'argon [17] et le néon [94].

Dans ce qui suit, nous montrons comment les retards de groupe associés à ces contributions peuvent être mis en évidence dans des simulations sur des systèmes modèles. La section 3.2 présente les points importants de la méthodologie utilisée dans cette étude. La section 3.3 traite ensuite du retard de diffusion, contribution commune à tous les processus d'ionisation, et la section 3.4 de la dynamique de transition, illustrée par le cas de l'ionisation à 2 photons. Nous verrons dans ce dernier cas que la phase de transition, lorsqu'elle n'est pas nulle, se retrouve généralement intriquée aux deux autres contributions, rendant caduque la réduction de la dynamique complète à une simple chronologie : initiation, transition, diffusion. La section 3.5 présente les grandes lignes

de la méthode interférométrique RABBIT, accompagnées de simulations illustrant la façon dont celle-ci permet d'accéder expérimentalement aux dynamiques d'ionisation.

3.2 Méthodes numériques

La méthodologie présentée dans cette section est représentative des démarches adoptées dans un grand nombre d'études menées par le groupe.

3.2.1 Principaux systèmes modèles

Afin de mettre en évidence la signification et les propriétés générales de la dynamique d'ionisation au travers de simulations dépendant du temps comme indépendantes du temps, nous avons choisi des systèmes modèles relativement simples, ne comportant qu'un seul électron actif, à une (1D) ou trois (3D) dimensions. Leur simplicité permet à la fois d'effectuer des simulations en grand nombre sans être limité par les temps de calculs et les problèmes de mémoire, et de proposer une analyse particulièrement transparente des résultats. Les conclusions sont en outre très générales, et s'appliquent à la photoionisation de "vrais" atomes et molécules, dans toutes leurs complexités.

Systemes 1D

Les modèles 1D auxquels nous avons recours (et que nous nous permettrons parfois d'appeler "atomes" ou "molécules" dans la suite) consistent en un "électron" dont la position est repérée par une coordonnée x , soumis à un potentiel $V(x)$. La distinction entre les différents modèles 1D se fait au travers de ce dernier, dont la forme doit être suffisamment flexible pour pouvoir imposer librement un certain nombre de propriétés essentielles. Les potentiels que nous avons construits s'écrivent sous la forme générique :

$$V(x) = V_{\text{LR}}(x) + V_{\text{SR}}(x) \quad (3.1)$$

où l'on distingue une composante courte portée, $V_{\text{SR}}(x)$, d'une composante longue portée, $V_{\text{LR}}(x)$.

La composante longue portée est du type "Coulomb régularisé",

$$V_{\text{LR}}(x) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 + a^2}}, \quad (3.2)$$

forme standard reproduisant le comportement asymptotique Coulombien universel ressenti par tout photoélectron provenant d'une espèce initialement neutre. Le paramètre

système modèle	a (u.a.)	x_b (u.a.)	w_b (u.a.)	V_b (eV)
A	1.2	–	–	–
B	1.2	± 7.50	5.0	1.36
C	1.2	± 9.25	7.5	3.54
D	1.2	+7.50	5.0	1.36

TABLE 3.1 – Paramètres des systèmes modèles utilisés dans les simulations 1D. a est le paramètre de régularisation du terme longue portée $V_{LR}(x)$. x_b , w_b et V_b indiquent la position centrale, la largeur et la hauteur des barrières hyper-gaussiennes constituant le terme courte portée $V_{SR}(x)$.

d'écran a permet de contourner la singularité du potentiel Coulombien à l'origine, problématique à 1D (elle entraîne notamment une énergie fondamentale à $-\infty$).

Le terme $V_{SR}(x)$ tient compte, qualitativement, des interactions entre l'électron actif et le cœur ionique à courtes distances. Il s'agit, de façon très générale, d'une fonction tendant asymptotiquement vers 0 plus rapidement que $1/x$. Pour les besoins de notre étude, nous avons donné à $V_{SR}(x)$ la forme de barrières de potentiel ajustables de sorte à structurer le continuum près du seuil d'ionisation. Chacune de ces barrières, dont les paramètres ajustables sont la hauteur V_b , la largeur w_b et la position centrale x_b , suivent des profils hyper-gaussiens (de degré 8) se raccordant de façon continue au terme longue portée $V_{LR}(x)$.

Quatre systèmes ont été ainsi modélisés pour les besoins de la présente étude. Ils sont désignés dans la suite par les lettres A, B, C et D. Les valeurs des paramètres les définissant sont données dans le tableau 3.1, et les potentiels représentés en figure 3.1. Les principales caractéristiques qui seront exploitées dans les simulations et leurs analyses sont les suivantes :

- Le potentiel de l'atome A est constitué uniquement de la composante longue portée ($V_{SR}(x) = 0$).
- Les potentiels des atomes B et C présentent des barrières positionnées symétriquement de part et d'autre du puits formé par $V_{LR}(x)$. Dans les deux cas, l'écart entre les barrières a été ajusté de sorte à induire une résonance de forme près du seuil, à $E_R \sim 2$ eV. La différence notable entre B et C réside dans la largeur Γ_R de la résonance, ajustée *via* les largeurs et hauteurs de barrières. Cette largeur vaut 383 meV pour B et 12 meV pour C, ce qui correspond à des durées de vie $\hbar\Gamma_R^{-1}$ de 1.7 et 54.8 fs respectivement.
- Les trois atomes A, B et C étant construits à partir de potentiels symétriques, leurs états propres liés sont de parités définies et alternées, en commençant par une fonction d'onde paire pour l'état fondamental. Celles des résonances mentionnées dans B et C sont impaires. Ce point sera crucial dans la suite, puisque la règle de sélection en 1D n'autorise les transitions à 1 photon qu'entre

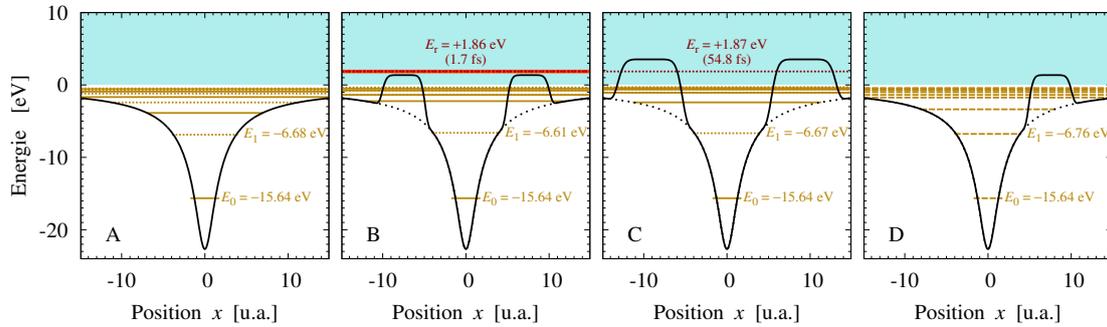


FIGURE 3.1 – Systèmes modèles utilisés dans les simulations 1D. Les potentiels sont représentés en noir (composante courte portée en pointillés), les énergies des états liés en jaune (trait plein : états pairs ; pointillés : états impairs ; tirets : parité non définie). Les résonances indiquées en rouge dans les systèmes B et C sont impaires.

états de parités opposées.

- Le système D ne possède de barrière que du côté droit ($x > 0$) de son potentiel. Il s’agit donc d’un modèle asymétrique, servant de prototype pour étudier l’ionisation anisotrope des molécules.
- L’énergie de l’état fondamental E_0 , fixée principalement par la valeur de a , vaut -15.64 eV pour tous les systèmes A, B, C, et D.

Les ions hydrogénoïdes

Parmi les systèmes “réels”, les hydrogénoïdes font figure d’exception notoire dans la boîte à outils des théoriciens, pour les raisons suivantes :

- Ils ne possèdent qu’un seul électron, ce qui est grandement appréciable pour le calcul, le stockage et l’analyse de fonctions d’onde dont la complexité augmente exponentiellement avec le nombre de particules.
- La symétrie sphérique du potentiel Coulombien, à laquelle s’ajoute la règle de sélection $\Delta\ell = \pm 1$ en photoionisation, permettent une représentation en ondes partielles extrêmement compacte de la fonction d’onde électronique, réduite à quelques valeurs de ℓ .
- Enfin, l’équation de Schrödinger indépendante du temps possède des solutions analytiques connues, que ce soit pour décrire leur spectre lié ou leur continuum (voir par exemple [116]).

Les deux premiers points font que les temps de calculs et le stockage mémoire nécessaires aux simulations numériques ne sont que deux à trois fois plus élevés pour les hydrogénoïdes que pour les systèmes 1D présentés ci-dessus, du moins pour simuler l’ionisation à 1 photon. Enfin, la disponibilité de solutions analytiques exactes permet de tester la qualité des résultats obtenus numériquement, et de valider ainsi des techniques destinées *in fine* à la simulation de systèmes plus complexes.

Nous présenterons ainsi, en section 3.3, des résultats de simulations effectuées sur He^+ .

3.2.2 Approche dépendant du temps

La façon de mettre en évidence les diverses contributions à la dynamique d’ionisation dans l’approche dépendant du temps, dont on donne un aperçu général ici, est très semblable à celle présentée en 2.2 pour étudier et analyser la dynamique d’une collision.

Équation de Schrödinger dépendant du temps

L’élément central ici est la résolution numérique de l’équation de Schrödinger dépendant du temps ¹,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H}(t) \psi(\vec{r}, t) \quad (3.3)$$

à l’aide de techniques de propagation standard : Crank-Nicolson à 1D, Peaceman-Rachford à 3D [125]. Il s’agit de méthodes numériques “exactes”, c’est-à-dire convergent vers la solution exacte de l’équation de Schrödinger pour le système modèle considéré.

Les seules différences avec la simulation d’une collision sont le choix de l’état initial $\psi(\vec{r}, 0)$ – maintenant un état lié du système considéré, dont le calcul se fait aisément par itération inverse [125] – et la prise en compte de l’interaction avec le champ électrique associé aux impulsions lumineuses – traitée dans l’approximation semi-classique ². L’hamiltonien dépendant du temps s’exprime donc, en jauge vitesse :

$$\hat{H}(t) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} [\hat{\mathbf{p}} + eA(t)\vec{\varepsilon}]^2 + V(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.4)$$

où m_e et $-e$ sont la masse et la charge de l’électron, $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$ les opérateurs position et impulsion, $\vec{\varepsilon}$ est la direction de polarisation de l’impulsion lumineuse (supposée linéaire). La valeur du potentiel vecteur associé $A(t)$ prend la forme générique :

$$A(t) = \sum_{i=1}^{n_c} A_i f(T_i, \tau_i, t) \cos[\omega_i(t - \tau_i) + \tilde{\phi}_i] \quad (3.5)$$

où n_c désigne le nombre de “couleurs” constituant l’impulsion complète. Chaque composante est caractérisée par une fréquence centrale ω_i , une amplitude A_i déterminant

1. Dans les équations 3.3 à 3.8, \vec{r} désigne la position de l’électron à 1D comme à 3D.

2. Il est intéressant de noter au passage que l’absorption et l’émission stimulées de lumière peuvent être parfaitement décrites dans le cadre semi-classique sans que la notion de photon n’apparaisse dans les équations – quelque peu ironiquement, puisque c’est l’effet photoélectrique qui a convaincu Einstein de l’existence du photon. Voir les références [126, 127] pour une discussion éclairée (!) à ce sujet.

l'intensité du rayonnement ($I(\omega_i) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \frac{A_i^2}{\omega_i^2}$) et une enveloppe f de durée FWHM finie T_i centrée en τ_i . Nous avons choisi de modéliser cette enveloppe par un profil en \sin^2 , qui reproduit qualitativement l'allure gaussienne des faisceaux expérimentaux sans toutefois présenter de queue s'étendant à l'infini. La phase $\tilde{\phi}_i$ de la porteuse par rapport à l'enveloppe (usuellement appelée CEP pour *carrier-envelope phase*) peut avoir un rôle primordial lorsqu'on considère des impulsions extrêmement courtes, ne durant que quelques cycles optiques [128] (nous réservons la notation ϕ pour désigner les phases du champ dans le domaine *spectral*).

Temps de vol numériques

La solution numérique de l'équation de Schrödinger dépendant du temps permet d'évaluer le flux sortant au niveau d'un détecteur virtuel situé en \vec{r}_d ,

$$j_{\text{out}}(\vec{r}_d, t) = \vec{j}(\vec{r}_d, t) \cdot \vec{n} \quad (3.6)$$

où

$$\vec{j}(\vec{r}_d, t) = \Re \left\{ -\frac{i\hbar}{m} \psi^*(\vec{r}_d, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) \Big|_{\vec{r}_d} \right\} \quad (3.7)$$

est le flux évalué en \vec{r}_d au temps t , et $\vec{n} = \vec{r}_d / \|\vec{r}_d\|$. On définit alors le “temps de vol” de l'électron jusqu'au détecteur virtuel comme le temps moyen :

$$\text{TOF}(\vec{r}_d) = \frac{\int t \times j_{\text{out}}(\vec{r}_d, t) dt}{\int j_{\text{out}}(\vec{r}_d, t) dt}. \quad (3.8)$$

La mise en évidence des différentes contributions à l'ionisation (transition et diffusion) se fera en calculant des retards

$$\Delta \text{TOF} = \text{TOF}(\vec{r}_d) - \text{TOF}_{\text{ref}}(\vec{r}_d) \quad (3.9)$$

à l'aide de différentes références $\text{TOF}_{\text{ref}}(\vec{r}_d)$.

3.2.3 Approche indépendante du temps

Comme dans le cas des collisions, l'approche indépendante du temps consiste à caractériser la dynamique d'ionisation *via* le concept de retard de groupe. Il s'agit donc de calculer des phases dans le domaine spectral, dont les dérivées pourront être évaluées numériquement.

L'origine de ces phases est très différente pour les deux contributions à la dynamique d'ionisation qui nous intéressent : déphasage de fonctions d'onde du continuum pour le retard de diffusion, argument d'amplitudes de transition pour le retard de transition. Nous précisons donc les méthodes de calcul spécifiques dans les sections 3.3 et 3.4 dédiées à l'une et l'autre de ces contributions, respectivement.

3.2.4 Développements en ondes partielles

Parmi les différentes représentations possibles des fonctions d'onde, les développements en ondes partielles occupent une place privilégiée, tant dans les traitements analytiques que dans les simulations numériques dépendant et indépendantes du temps. En plus de procurer une représentation discrète de la dépendance angulaire, les ondes partielles sont particulièrement intéressantes pour des raisons *physiques* :

- Elles sont fonctions propres des systèmes à champs centraux, en particulier les atomes sur lesquels la théorie des collisions a été développée en grande partie.
- Au delà des atomes, elles permettent d'exploiter pleinement la loi de conservation de moment cinétique lors des échanges de photons *via* la règle de sélection $\Delta\ell = \pm 1$.

Les représentations en ondes partielles sont avant tout évoquées dans les problèmes 3D et 2D, où les dépendances angulaires sont portées par les harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ et par les phases $e^{im\varphi}$ respectivement. Il est toutefois possible de transposer cette approche aux problèmes 1D, en exprimant la position par *deux* coordonnées : la distance à l'origine r , et un angle φ ne pouvant prendre que les valeurs 0 et π rad. La propriété clé est alors la *parité* des fonctions, qui est aussi l'élément central de la règle de sélection à 1D. Le formalisme du développement partiel à 1D et l'analogie avec les développements habituels à 2D et 3D sont présentés en annexe B.1.

3.3 Dynamique de diffusion

La diffusion intervient dans tout processus d'ionisation. Nous allons l'étudier ici dans le cas le plus simple envisageable, celui de la photoionisation à un seul photon. En reprenant la démarche suivie en 2.2, nous allons confronter la dynamique de photoionisation, mise en évidence par résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps, aux retards de groupe associés aux fonctions d'onde du continuum.

L'influence du potentiel ionique sur la dynamique du photoélectron comporte deux parties distinctes. La composante longue portée, que constitue la queue asymptotique coulombienne, est universelle. La composante courte portée résulte de l'interaction détaillée du photoélectron avec le cœur ionique. Cette composante courte portée est donc la véritable source d'information propre à chaque système. C'est celle-ci que mettent évidence les simulations présentées dans cette section.

Nous commençons en 3.3.1 par une discussion sur la représentation du continuum et l'introduction d'une famille de fonction d'onde particulièrement adaptée à l'analyse du continuum d'ionisation. Nous voyons ensuite en 3.3.2 comment le retard de diffusion se manifeste au voisinage d'une résonance large, d'une résonance fine, et dans un continuum non structuré. Nous revenons brièvement sur le rôle de l'état initial dans la dynamique de diffusion en 3.3.3. Nous terminons en 3.3.4 avec la caractérisation des retards dans les systèmes anisotropes.

3.3.1 Représentation et analyse du continuum d'ionisation

Le continuum électronique d'un atome ou d'une molécule est dégénéré, de sorte à pouvoir décrire tout les processus de diffusion électron-ion envisageables à une énergie donnée. Ceci entraîne une infinité de bases possibles pour représenter le continuum d'ionisation d'un atome ou d'une molécule (voir par exemple [129, 130]). Bien que toutes les représentations soient formellement équivalentes pour le calcul de grandeurs physiques telles que des sections efficaces, elles se distinguent par la transparence plus ou moins marquée qu'elles offrent pour leur analyse.

Ondes de diffusion entrantes

Comme déjà évoqué, la photoémission peut être considérée comme une “demi collision” – la différence, en ce qui concerne la diffusion, résidant dans les conditions initiales. Il est ainsi devenu conventionnel de traiter la photoémission en représentant le continuum à partir d'ondes de diffusion héritées de la théorie des collisions, suivant une approche détaillée en [101]. Ce choix, aussi répandu qu'il soit, soulève toutefois quelques problèmes d'interprétation.

Tout d'abord, les ondes de diffusion adaptées au traitement de l'ionisation sont les ondes dites *entrantes*. Ceci peut sembler au premier abord incongru, puisqu'on cherche à décrire un électron *s'échappant* d'un atome ou d'une molécule. Seul un examen attentif du formalisme permet de se convaincre qu'il n'y a aucun paradoxe ici : le caractère “entrant” des ondes en question fait référence à leur composante représentant le système *avant* la collision, alors que c'est la composante représentant le système *après* collision qui permet de décrire la photoionisation [131].

Le second point est plus critique et est directement lié à la présente étude, puisqu'il concerne la *phase* des fonctions d'onde. Une onde de diffusion est en effet une fonction *complexe*, dont la phase se retrouve dans l'argument de l'amplitude de transition dipolaire, de l'état lié initial vers l'état final du continuum. Pour cette raison, la phase de diffusion dans l'état final est souvent évoquée sous le terme “phase du dipôle”, obscurcissant son origine physique : il arrive que le retard de groupe associé à cette phase soit interprété à tort comme “le temps qu'il faut pour absorber un photon”. En outre, en brouillant son origine, on perd de vue la *référence* choisie pour définir cette phase.

Fonction d'onde sélectionnée

Afin de rétablir la simplicité d'analyse que mérite un processus aussi élémentaire que la photoionisation, nous introduisons un formalisme original procurant une interprétation directe et transparente notamment vis-à-vis de la dynamique [29].

Il s'agit de décrire le continuum directement à partir de la fonction d'onde *sélectionnée* par la transition. Pour une transition à 1 photon d'un état lié $|\phi_{\text{ini}}\rangle$ vers le continuum à une énergie E , l'état sélectionné est défini, dans le cadre de la théorie des

perturbations, par

$$|\phi_{E,\text{sel}}\rangle = \int_{\nu} \langle \phi_{E,\nu} | \hat{T} | \psi_{\text{ini}} \rangle |\phi_{E,\nu}\rangle \quad (3.10)$$

où \hat{T} est l'opérateur responsable de la transition – ici l'opérateur dipolaire. Cette définition très générale implique une base orthonormée $\{|\phi_{E,\nu}\rangle\}$ *arbitraire* pour le continuum à l'énergie E , couverte par le (multi-)indice ν . La fonction d'onde associée à cet état présente plusieurs avantages remarquables :

- (i) Elle encode toutes les informations disponibles sur le processus d'ionisation en question, ce que nous illustrerons dans la suite ;
- (ii) Elle est définie sans ambiguïté, quelle que soit la base sur laquelle on choisit de la construire ;
- (iii) Elle est réelle³.

La dynamique de diffusion lors d'un processus d'ionisation peut ainsi être interprétée directement à partir de la phase des oscillations asymptotiques de cette fonction d'onde. Le fait qu'elle soit réelle souligne l'absence de contribution supplémentaire à la phase, qui permettrait de définir un “retard de transition” comme nous le verrons en section 3.4⁴. Les premiers développements liés à la notion de “fonction d'onde sélectionnée” dans notre groupe ont fait l'objet du stage de M2 de Romain Gaillac.

Calcul des déphasages

Le déphasage radial entre la fonction d'onde sélectionnée $\phi_{E,\text{sel}}$ et une fonction d'onde de référence arbitraire $\phi_{E,\text{ref}}$, à la position d'un détecteur virtuel \vec{r}_d , peut se calculer comme

$$\eta(E) = \frac{W[\phi_{E,\text{sel}}; \phi_{E,\text{ref}}]_{\vec{r}_d}}{W[\phi_{E,\text{sel}}; \phi_{E,\text{cpl}}]_{\vec{r}_d}} \quad (3.11)$$

où $W[f; g]$ est le Wronskien radial [116] des fonctions f et g , et $\phi_{E,\text{cpl}}$ est une fonction d'onde complémentaire construite de sorte que $\{|\phi_{E,\text{ref}}\rangle, |\phi_{E,\text{cpl}}\rangle\}$ constitue une base radiale orthonormée pour le continuum à l'énergie E (voir annexe B.3).

Le déphasage $\eta(E)$ est indépendant de \vec{r}_d tant qu'il est évalué dans une région où les potentiels du système considéré et de la référence sont égaux.

3. En dehors de toute phase éventuellement héritée de l'état initial (qui ne varie pas avec E), ou du champ ionisant (exploitée dans les techniques de caractérisation des impulsions attoseconde [52, 53, 55, 124], voir sections 1.3.4 et 3.5).

4. L'idée selon laquelle une transition à 1 photon est instantanée se retrouve dans le formalisme de l'électrodynamique quantique, le temps n'intervenant pas dans la construction de l'opérateur “annihilation d'un photon” [132].

3.3.2 Résolution temporelle vs. résolution spectrale

Nous présentons dans un premier temps les résultats de simulations numériques mettant en évidence la pertinence et les limites de la notion de retard de groupe dans le cadre de la photoémission.

Nous considérons pour cela la photoémission des atomes B et C initialement dans leur état fondamental, au moyen d'impulsions d'énergie centrale $\hbar\omega_1$ comprise entre 15.8 et 18.8 eV, de sorte à scanner les résonances de forme situées autour de 2 eV. La forme des impulsions est donnée par l'équation 3.5 (avec $n_c = 1$), avec un profil centré à $t = 0$ (ie $\tau_1 = T_1$). La durée T_1 des impulsions a été fixée à 100 cycles FWHM pour chaque fréquence centrale, soit 25 fs environ dans la gamme considérée : il s'agit de durées intermédiaires entre la durée de vie de la résonance de l'atome B (1.7 fs) et de l'atome C (54.8 fs).

Choix de la référence

Puisqu'on s'intéresse à l'influence de la contribution courte portée des potentiels ioniques, on a choisi la photoémission de l'atome A comme référence : le potentiel de ce dernier est effectivement restreint au terme longue portée $V_{LR}(x)$ (equation 3.2) commun aux potentiels modèles de B et de C.

Près d'une résonance large

Nous commençons par l'ionisation de l'atome B : la durée de vie de sa résonance est à la fois suffisamment faible pour peu déformer les profils en cloche (temporels et spectraux) imposés par les formes d'impulsions sur les paquets d'ondes électroniques, mais tout de même assez élevée pour induire des retards notables dans l'ionisation.

À titre illustratif, nous montrons en figure 3.2 (a) le spectre de photoélectrons $\sigma(E)$ obtenu avec une impulsion centrée en $\hbar\omega_1 = 17.55$ eV. Un tel spectre se calcule par une analyse consistant à "fenêtrer" la fonction d'onde obtenue en fin d'impulsion sur une grille fine en énergie (voir [133]). Le spectre de photoélectrons présente un unique pic centré à proximité de la résonance ($E_R = 1.87$ eV), dans sa largeur ($\Gamma_R = 0.383$ eV). Dans la suite, on choisit de caractériser le paquet d'ondes dans le domaine spectral par son énergie moyenne

$$\bar{E} = \frac{\int E \times \sigma(E) dE}{\int \sigma(E) dE} \quad (3.12)$$

qui vaut ici 1.86 eV ($= E_0 + \hbar\omega_1$).

Le même paquet d'ondes est représenté dans le domaine temporel en figure 3.2 (b) par le flux $j_{out}(x_d, t)$, calculé en $x_d = 1000$ u.a. (équation 3.6). Ainsi placé, le détecteur virtuel se trouve bien au delà de l'influence de la composante courte portée du potentiel, mais suffisamment proche pour que le paquet d'ondes ne s'étale pas trop entre sa

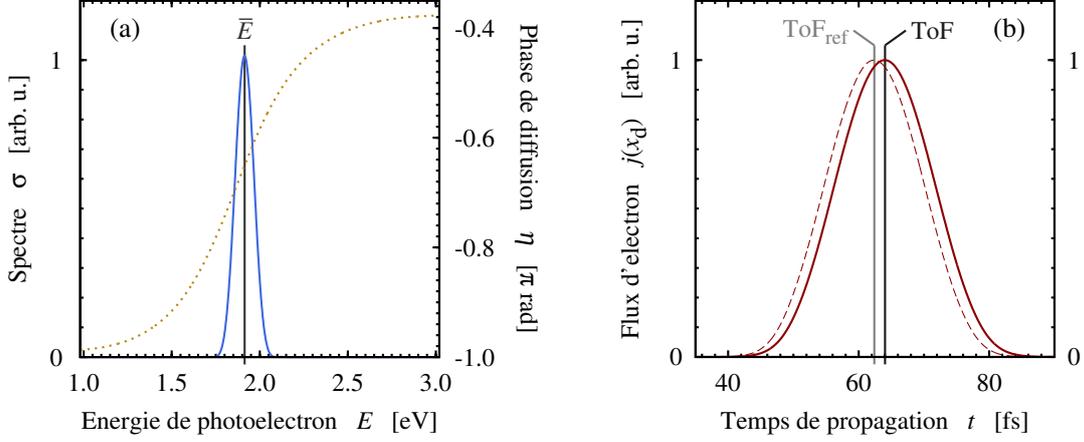


FIGURE 3.2 – Paquet d’ondes électronique créé par ionisation de l’atome B avec une impulsion d’énergie centrale $\hbar\omega_1 = 17.55$ eV. (a) spectre $\sigma(E)$ (ligne bleue) et déphasage “courte portée” de la fonction d’onde sélectionnée (tirets verts) en fonction de l’énergie E du photoélectron. \bar{E} représente l’énergie moyenne. (b) Flux de photoélectron calculé en $x_d = 1000$ u.a. en fonction du temps pour l’ionisation de l’atome B (ligne pleine rouge) et de l’atome de référence A (tirets rouge). ToF et ToF_{ref} représentent les temps de vol moyens jusqu’à x_d dans les deux systèmes respectivement.

création et sa détection. Le flux suit bien une évolution en cloche reproduisant le profil temporel de l’impulsion (non montré), centrée près du temps que mettrait un électron libre d’énergie 1.86 eV pour parcourir les 1000 u.a, 65.42 fs. Le temps de parcours moyen du photoélectron $\text{ToF}(x_d)$, défini selon l’équation 3.8, est en fait légèrement inférieur : il vaut 64.04 fs. La différence entre les deux temps traduit l’influence du potentiel ionique sur le photoélectron, tout au long du trajet jusqu’au détecteur.

Pour isoler l’influence du potentiel courte portée sur cette dynamique, nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus en simulant la photoionisation de l’atome A dans son état fondamental. Nous avons finement ajusté la fréquence centrale du rayonnement de sorte à obtenir *précisément* la même énergie moyenne de photoélectron \bar{E} . Le flux correspondant est aussi reporté en figure 3.2 (b) (tirets). La courbe suit le même profil que pour l’atome B, avec comme seule différence notable un léger décalage vers les temps plus courts : le temps de vol associé, $\text{ToF}_{\text{ref}}(x_d)$, vaut 62.40 fs. Le retard dû au potentiel courte portée évalué au travers de ces temps de vols,

$$\Delta\text{ToF} = \text{ToF}(x_d) - \text{ToF}_{\text{ref}}(x_d), \quad (3.13)$$

vaut ainsi à 1.64 fs. Nous avons vérifié que cette valeur ne dépend effectivement pas de x_d (tant que cette position se trouve dans la zone “longue portée”).

Nous avons d’autre part calculé numériquement les fonctions d’onde sélectionnées par les transitions, $\phi_{E,\text{sel}}(x)$. Dans le cas présent, ce calcul est grandement simplifié par la règle de sélection s’appliquant aux systèmes symétriques 1D : partant de l’état

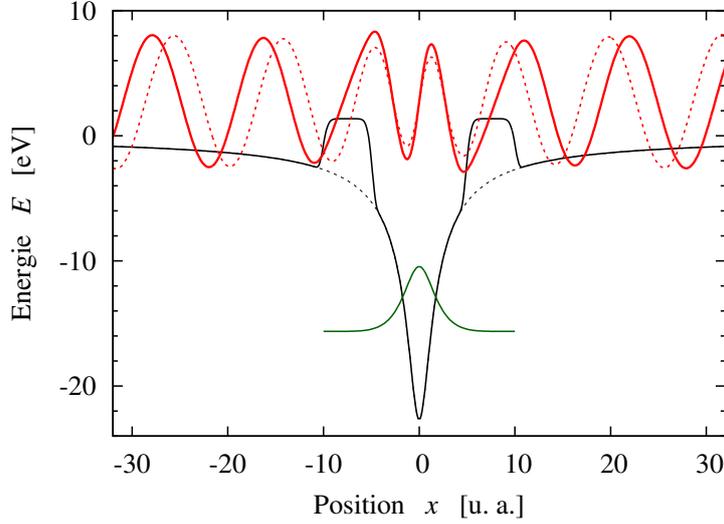


FIGURE 3.3 – Atome B : Fonction d’onde sélectionnée (ligne pleine rouge) par absorption d’un photon de 17.55 eV à partir de l’état fondamental (vert). La courbe noire représente le potentiel, et les tirets noirs sa composante courte portée (voir aussi figure 3.1) à partir de laquelle est définie la fonction d’onde de référence (tirets rouge).

fondamental pair, on sait que tout état sélectionné par absorption d’un photon est impair. La fonction d’onde sélectionnée à une énergie E s’obtient donc numériquement en résolvant l’équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) - E \right] \phi_{E,\text{sel}}(x) = 0 \quad (3.14)$$

à l’aide d’un propagateur de type Runge-Kutta [125] avec des conditions initiales appropriées pour une fonction impaire,

$$\begin{cases} \phi_{E,\text{sel}}(0) = 0 \\ \phi'_{E,\text{sel}}(0) = 1, \end{cases} \quad (3.15)$$

puis en appliquant une procédure de normalisation sur l’échelle des énergie (voir annexe B.2). La même procédure appliquée à l’atome A procure les fonctions d’onde de référence, $\phi_{E,\text{ref}}(x)$.

Les fonctions obtenues pour l’énergie moyenne $\bar{E} = 1.86$ eV sont représentées en figure 3.3. On y voit clairement un déphasage s’accumuler au niveau de la barrière de potentiel dans l’atome B par rapport à l’atome A, et rester constant au delà. Dans le cas présent, la fonction complémentaire $\phi_{E,\text{cpl}}(x)$ nécessaire pour évaluer le déphasage à l’énergie E selon l’équation 3.11 est simplement la solution *paire* de l’équation de Schrödinger pour l’atome A (non montrée). Le déphasage $\eta(E)$ est reporté en fonction de E sur la figure 3.2 (a). Il présente un saut de $\approx 0.6\pi$ rad centré en E_R , s’étalant sur la

largeur de la résonance. Le retard de groupe associé à ce déphasage, évalué à l'énergie moyenne \bar{E} ,

$$\tau(\bar{E}) = \hbar \left. \frac{\partial \eta(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}} \quad (3.16)$$

vaut ici 1.65 fs. Il s'agit d'une valeur remarquablement proche celle obtenue pour ΔToF dans l'approche dépendant du temps.

Nous avons répété la procédure pour plusieurs énergies de photon $\hbar\omega_1$ comprises entre 16.5 eV et 19 eV. Nous avons reporté en figure 3.4 (b) les valeurs de ΔToF (cercles) et de τ (ligne) en fonction de l'énergie moyenne \bar{E} . Les retards suivent une courbe typique d'allure lorentzienne atteignant la durée de vie $\hbar\Gamma_R^{-1}$ à $\bar{E} = E_R$, et dont la largeur reproduit celle de la résonance, Γ_R . Les deux jeux de données présentent un accord remarquable. Les différences les plus prononcées se trouvent à proximité de E_R : inférieures à 1% et à peine visibles sur la figure, elles sont convergées numériquement et traduisent en fait une légère distorsion des paquets d'ondes électroniques induite par la résonance.

Avec l'exemple suivant, nous mettons en évidence les limites du concept de retard de groupe en considérant la photoionisation à proximité d'une résonance fine.

Près d'une résonance fine

Nous reprenons ici la même approche que précédemment, mais en considérant cette fois l'ionisation de l'atome C, dans son état fondamental. L'ionisation de l'atome A sert toujours de référence.

La figure 3.5 (a) montre le spectre de photoélectrons obtenu avec une impulsion centrée en $\hbar\omega_1 = 17.55$ eV. Le spectre est clairement affecté par la présence de la résonance, qui se manifeste par un pic très fin et intense, centré à E_R et de largeur Γ_R , superposé au piédestal reproduisant le profil spectral de l'impulsion. Dans le domaine temporel, la durée de vie relativement élevée de la résonance induit une queue exponentielle en $\exp(-\Gamma_R t/\hbar)$ sur le flux calculé en $x_d = 1000$ u.a, visible en figure 3.5 (b).

À ce stade, il est déjà clair que des grandeurs telles que l'énergie moyenne \bar{E} (1.87 eV) et le temps de vol moyen jusqu'au détecteur virtuel $\text{ToF}(x_d)$ (91.5 fs) ne sont que partiellement représentatives d'un paquet d'ondes ainsi déformé, tant dans le domaine spectral que dans le domaine temporel. On atteint les limites de validité de la notion de retard de groupe. Effectivement, le retard de groupe "courte portée" associé à la fonction d'onde sélectionnée par la transition à l'énergie \bar{E} s'élève à 49.0 fs ($\simeq \hbar\Gamma_R^{-1}$), alors que la différence de temps de vol ΔToF entre le paquet d'ondes issu de l'atome C et celui issu de l'atome A vaut 28.5 fs.

Comme pour l'atome B, nous avons répété les simulations sur une gamme de fréquences englobant la résonance. Les retards, évalués comme des retards de groupe ou des différences de temps de vol, sont reportés en fonction de l'énergie moyenne en

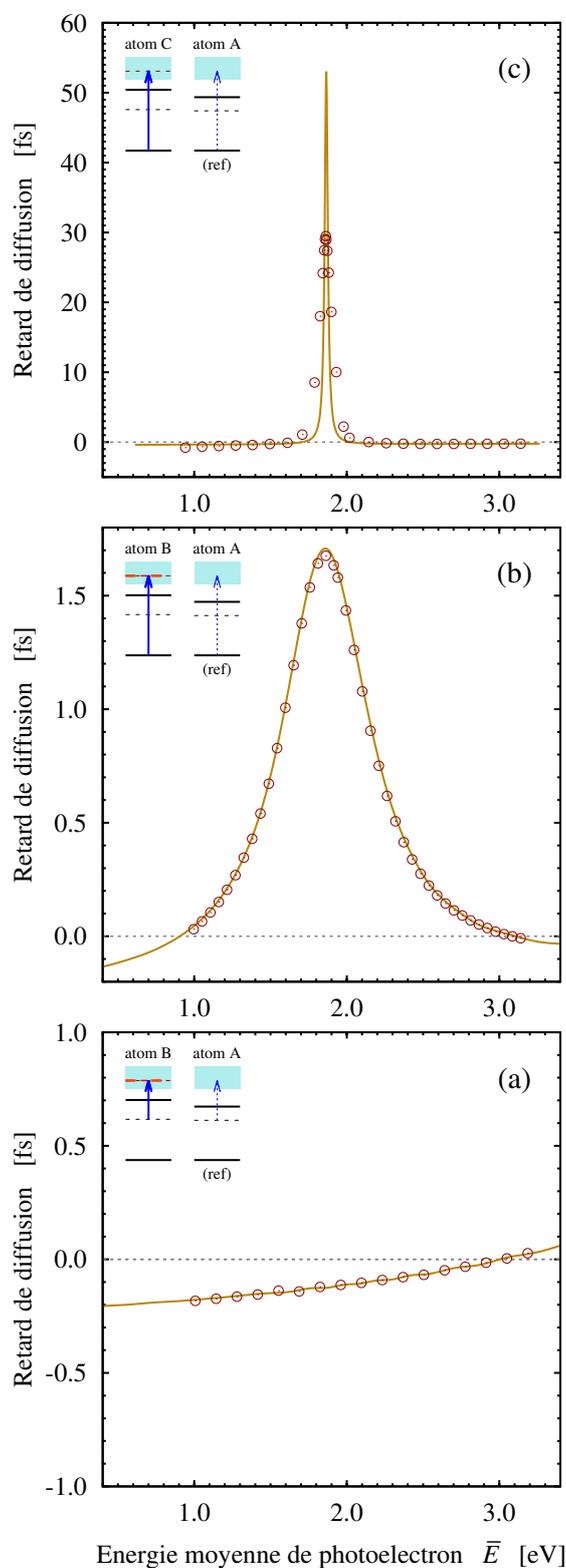


FIGURE 3.4 – Dynamique de diffusion “courte portée” dans l’ionisation à 1 photon : retards de groupe τ (lignes jaunes) et différences de temps de vol ΔTOF (cercles rouges). (a) : vers une continuum lisse (atome B initialement dans son 1^e état excité, à partir duquel la résonance impaire étant transparente); (b) : vers une résonance large (atome B); (c) vers une résonance fine (atome C). Dans chaque cas, la référence est donnée par une transition dans l’atome A.

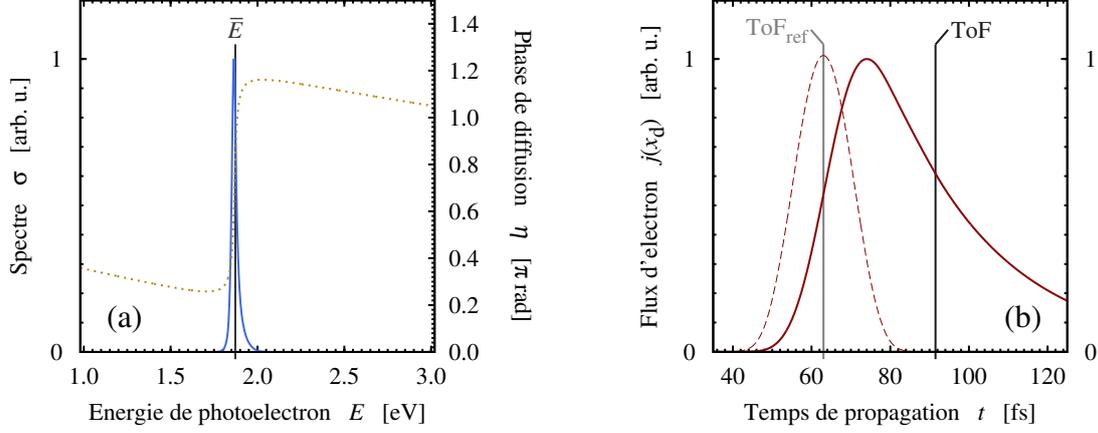


FIGURE 3.5 – Paquet d’ondes électronique créé par ionisation de l’atome B avec une impulsion d’énergie centrale $\hbar\omega_1 = 17.55$ eV. Même légende qu’en figure 3.2.

figure 3.4 (c). Les deux courbes présentent un accord au mieux qualitatif : une forme piquée centrée sur E_R dont la largeur est maintenant gouvernée par la celles des impulsions, différant d’un facteur environ 2 au retard maximum.

Ces simulations illustrent la prudence dont il faut faire preuve lorsqu’on cherche à caractériser la dynamique d’un paquet d’ondes par un retard de groupe, quelle que soit la précision avec laquelle celui-ci est calculé ou mesuré.

Dans un continuum lisse

On peut s’attendre à ce que la notion de retard de groupe, validée précédemment pour caractériser la dynamique d’ionisation près d’une résonance *large*, soit tout aussi pertinente dans un continuum lisse. Pour illustrer ceci, nous avons simulé l’ionisation de l’atome B, mais cette fois à partir de son premier état excité. Nous avons adapté la gamme de fréquences de sorte à atteindre la même zone du continuum, entre 1 et 3 eV. Toutefois, la fonction d’onde initiale étant cette fois *impaire*, la résonance précédemment explorée, de même symétrie, est maintenant transparente aux transitions à 1-photon. La référence “longue portée” est ici donnée par la photoionisation de l’atome A à partir de son premier état excité.

Nous avons repris la procédure d’analyse suivie pour les deux séries de simulations précédentes, les fonctions d’onde sélectionnées étant cette fois les solutions *paires* de l’équation de Schrödinger 3.14, obtenues avec les conditions initiales

$$\begin{cases} \phi_{E,sel}(0) = 1 \\ \phi'_{E,sel}(0) = 0 \end{cases} \quad (3.17)$$

La figure 3.4 (a) présente le retard d’ionisation évalué des deux façons (différence de temps de vol ΔToF ou retard de groupe τ) en fonction de l’énergie moyenne \bar{E} . Les

deux jeux de données sont en très bon accord, les différences étant de l'ordre de la précision numérique des simulations⁵.

3.3.3 Rôle de l'état initial

Le rôle de l'état initial $|\phi_{\text{ini}}\rangle$ dans la dynamique d'ionisation est de fixer les conditions initiales de la diffusion du photoélectron, par la sélection de l'état du continuum atteint par la transition $|\phi_{E,\text{sel}}\rangle$.

Nous avons déjà vu, avec l'atome modèle B, que le retard d'ionisation à une énergie de photoélectron donnée n'est pas le même selon que l'on parte de l'état fondamental, de fonction d'onde paire, ou du premier état excité, de fonction d'onde impaire (figures 3.4 (b) et 3.4 (a) respectivement). Nous avons en outre vérifié numériquement que les retards obtenus en partant de l'état fondamental et du *second excité* (tous deux pairs) sont les mêmes : les valeurs de ΔToF sont effectivement identiques, à la précision numérique des simulations près.

Ceci s'étend par analogie à la dynamique d'ionisation des "vrais" atomes. Par exemple, le retard d'ionisation d'un hydrogénoïde, à une énergie finale E donnée, sera le même que l'on parte de son orbitale $1s$ ou $2s$. Il sera toutefois différent si l'on part de l'orbitale $2s$ ou d'une orbitale $2p$. La dépendance vis-à-vis du moment cinétique de l'état initial se retrouve dans l'expression du déphasage coulombien des états du continuum des hydrogénoïdes,

$$\eta_\ell(E) = \Gamma(\ell + 1 - iZ/k) \text{ avec } k = \sqrt{2m_e E}/\hbar, \quad (3.18)$$

qui ne dépend, en dehors de l'énergie E , que du nombre quantique ℓ dans l'état final [116].

On voit ainsi immédiatement poindre une autre question, celle de la dépendance *angulaire* de la dynamique de photoémission. Un hydrogénoïde ionisé à partir d'un état initial de moment cinétique non nul finit dans une combinaison de deux ℓ , en vertu de la règle de sélection $\Delta\ell = \pm 1$. Derrière la dépendance formelle en ℓ des déphasages se cache une variation des retards de diffusion en fonction de la direction d'éjection du photoélectron. Nous illustrons ci-dessous cette propriété générale, qui se manifeste dans tout atome ou molécule dès lors que l'état initial et/ou le potentiel ionique est anisotrope.

3.3.4 Ionisation anisotrope

Dans les simulations analysées précédemment, la symétrie des systèmes (potentiels et états initiaux) entraîne une isotropie de la photoémission, notamment des retards de

5. Ne perdons pas de vue qu'il s'agit de décalages de quelques as entre des paquets d'ondes durant plusieurs dizaines de fs !

diffusion. Les résultats présentés ont été obtenus en analysant les fonctions d'onde, dépendant du temps et indépendante du temps, à droite du potentiel ($x_d > 0$); ils sont inchangés si on effectue l'analyse à gauche (en $-x_d$).

Nous nous intéressons maintenant à la photoionisation anisotrope illustrée par des simulations effectuées sur une “molécule” 1D asymétrique, et sur l'ion $\text{He}^+(2p)$. Les retards mis en évidence seront caractérisés en prenant une orientation particulière comme référence.

Ionisation d'un modèle 1D asymétrique

La “molécule” D définie en section 3.2.1 présente une asymétrie dans sa composante courte portée $V_{\text{SR}}(x)$: une barrière n'est présente qu'à droite du puits formé par la composante longue portée $V_{\text{LR}}(x)$ (voir figure 3.1). Nous avons simulé sa photoionisation sur une gamme relativement étendue, par des impulsions de fréquences centrales allant de 18 à 36 eV.

Les retards ΔToF ont été définis et calculés dans les simulations dépendant du temps, en comparant directement le flux évalué en $x_d = 1000$ u.a. à celui évalué en $-x_d$, c'est-à-dire selon la formule 2.13 avec $\text{ToF}_{\text{ref}}(x_d) = \text{ToF}(-x_d)$.

Dans les simulations indépendantes du temps, le calcul des fonctions d'onde sélectionnées n'est pas aussi immédiat que dans les exemples précédent, puisque nous ne pouvons plus exploiter directement la règle de sélection s'appliquant aux cas symétriques. Il faut avoir recours explicitement à la définition 3.10 qui, spécifiée à 1D, devient

$$\phi_{E,\text{sel}}(x) = \sum_{\nu=1,2} \langle \phi_{E,\nu} | \hat{x} | \phi_0 \rangle \phi_{E,\nu}(x) \quad (3.19)$$

puisque le continuum n'y est que doublement dégénéré. Nous avons bâti une base orthonormée arbitraire en générant deux fonctions d'onde intermédiaires $\{\chi_1(x), \chi_2(x)\}$ solutions de l'équation de Schrödinger 3.14 avec des conditions initiales différentes, par exemple

$$\begin{cases} \chi_1(0) = 0 \\ \chi_1'(0) = 1 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \chi_2(0) = 1 \\ \chi_2'(0) = 0 \end{cases}, \quad (3.20)$$

suivies d'une orthonormalisation de type Gram-Schmidt,

$$\phi_1(x) = \mathcal{N}_1 \chi_1(x) \quad (3.21)$$

$$\phi_2(x) = \mathcal{N}_2 [\chi_2(x) - \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle \chi_1(x)] \quad (3.22)$$

où \mathcal{N}_1 et \mathcal{N}_2 sont des constantes de normalisation sur l'échelle des énergies⁶. La fonc-

6. Nous avons calculé les fonctions d'onde asymétriques intermédiaires $\chi_1(x)$ et $\chi_2(x)$ via le développement en ondes partielles 1D présenté en annexe B.1 et une propagation Runge-Kutta couplée adaptée, avec l'objectif d'étendre cette approche au calcul des fonctions d'onde sélectionnées dans des molécules réalistes, en 3D.

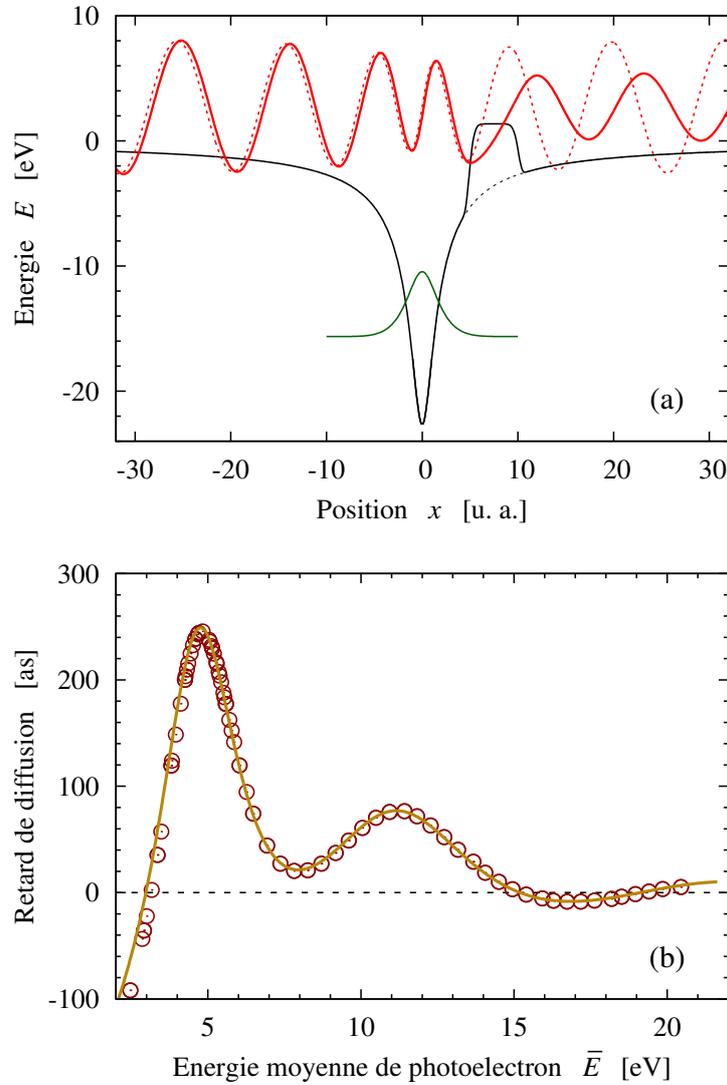


FIGURE 3.6 – (a) Atome D : Fonction d’onde sélectionnée (ligne pleine rouge) par absorption d’un photon de 17.55 eV à partir de l’état fondamental (vert). La courbe noire représente le potentiel $V(x)$ (équation 3.1), et les tirets noirs sa composante $V_{LR}(x)$ (équation 3.2, voir aussi figure 3.1) à partir de laquelle est définie la fonction d’onde de référence (tirets rouge). (b) Retard de diffusion droite/gauche en fonction de l’énergie moyenne de photoélectron \bar{E} , caractérisant l’anisotropie de l’ionisation 1-photon de l’atome D : retards de groupe τ (ligne pleine jaune) et différences de temps de vol ΔToF (cercles rouges).

tion d'onde sélectionnée $\phi_{E,\text{sel}}$ à l'énergie $E = 2.72$ eV est représentée en figure 3.6 (a) à titre illustratif. Elle est comparée à la fonction d'onde impaire, sélectionnée à la même énergie dans l'atome modèle A ($\phi_{E,\text{ref}}(x)$ dans les études précédentes). L'influence de la barrière asymétrique est nettement visible : $\phi_{E,\text{sel}}(x)$ et $\phi_{E,\text{ref}}(x)$ sont presque en phase du côté gauche, alors qu'un déphasage prononcé, accumulé au niveau de la barrière, se distingue du côté droit.

Le déphasage droite/gauche de $\phi_{E,\text{sel}}(x)$ a été évalué en prenant la fonction d'onde impaire de l'atome A, $\phi_{E,\text{ref}}(x)$, comme référence *intermédiaire*. Les déphasages entre $\phi_{E,\text{sel}}(x)$ et $\phi_{E,\text{ref}}(x)$ ont été calculés à droite et à gauche respectivement par

$$\eta_{\text{drt}}(E) = \frac{W[\phi_{E,\text{sel}}; \phi_{E,\text{ref}}]_{+x_d}}{W[\phi_{E,\text{sel}}; \phi_{E,\text{cpl}}]_{+x_d}} \quad (3.23)$$

et

$$\eta_{\text{gch}}(E) = \frac{W[\phi_{E,\text{sel}}; \phi_{E,\text{ref}}]_{-x_d}}{W[\phi_{E,\text{sel}}; \phi_{E,\text{cpl}}]_{-x_d}} \quad (3.24)$$

où $\phi_{E,\text{cpl}}$ est à nouveau la fonction d'onde complémentaire – paire – de l'atome A, permettant d'exprimer le déphasage droite/gauche simplement comme

$$\eta(E) = \eta_{\text{drt}}(E) - \eta_{\text{gch}}(E). \quad (3.25)$$

Nous avons reporté en figure 3.6 (b) les retards ΔToF mis en évidence dans les simulations dépendant du temps en fonction de l'énergie moyenne de photoélectron \bar{E} , ainsi que les retards de groupe associés au déphasage droite/gauche défini ci-dessus,

$$\tau(\bar{E}) = \hbar \left. \frac{\partial \eta_{\text{drt}}(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}} - \hbar \left. \frac{\partial \eta_{\text{gch}}(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}}. \quad (3.26)$$

L'asymétrie du potentiel se traduit par des retards droite/gauche oscillant entre -100 et 250 as, sur la gamme considérée. Ces retards sont plus faibles et leur évolution spectrale plus douce que pour l'ionisation isotrope de l'atome B (voir figure 3.4 (b)) où l'électron pouvait être "piégé" transitoirement, par résonance, entre les deux barrières situées de part et d'autre de l'atome.

Ionisation de $\text{He}^+(2p_0)$

En dernier exemple, nous nous intéressons à la photoionisation de l'ion hydrogénoïde He^+ dans l'état initial $2p_0$. L'anisotropie n'est pas ici reliée au potentiel, qui est de symétrie sphérique, mais à la forme de l'état initial. L'intérêt de cet exemple est d'illustrer la façon dont les fonctions d'onde sélectionnées s'interprètent en 3D, en utilisant la règle de sélection standard inhérente à la représentation en ondes partielles des fonctions d'onde. En outre, nous avons pu utiliser les solutions analytiques

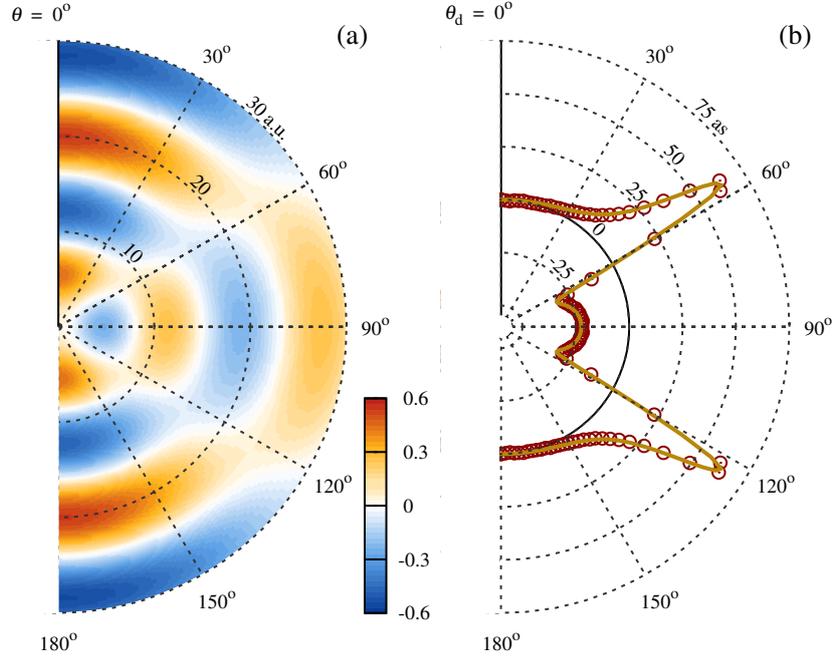


FIGURE 3.7 – Photoionisation de $\text{He}^+(2p_0)$ par une impulsion d'énergie centrale 17.06 eV. (a) Fonction d'onde du continuum sélectionnée par la transition à $E = 3.46$ eV (coupe dans le plan zx). (b) Retard de diffusion en fonction de la direction de détection du photoélectron θ_d : retard de groupe τ (ligne jaune) et différence de temps de vol ΔToF (cercles rouges). Ces retards sont définis en prenant comme référence l'ionisation le long de la direction de polarisation du champ ($\theta_d = 0^\circ$).

exactes disponibles pour les ions hydrogénoïdes pour vérifier les résultats obtenus numériquement. Nous avons simulé l'ionisation de $\text{He}^+(2p_0)$ par une impulsion polarisée linéairement selon l'axe de quantification z et de fréquence centrale $\hbar\omega_1 = 17.06$ eV, générant des photoélectrons d'énergie moyenne $\bar{E} = 3.46$ eV.

L'anisotropie de la photoémission a été caractérisée en évaluant le retard d'ionisation en fonction de la direction d'éjection, en prenant l'ionisation le long de l'axe de polarisation ($\theta_{\text{ref}} = 0, \varphi_{\text{ref}} = 0$) comme référence arbitraire. La symétrie cylindrique autour de l'axe z permet de restreindre la suite de l'analyse au plan zx ($\varphi = 0$).

Dans les simulations dépendant du temps, le retard résolu angulairement $\Delta\text{ToF}(\theta_d)$ a été défini et évalué en comparant le temps de vol vers la position de détection $\vec{r}_d = (r_d, \theta_d, 0)$ à celui obtenu le long de z à la même distance r_d , c'est à dire selon l'équation 2.13 avec $\text{ToF}_{\text{ref}}(r_d, \theta_d) = \text{ToF}(r_d, 0)$. Nous avons à nouveau vérifié numériquement que les résultats obtenus ne dépendaient pas de r_d .

Dans l'approche indépendante du temps, nous avons exploité la règle de sélection $\Delta\ell = \pm 1$ pour calculer la fonction d'onde sélectionnée par le biais de sa représentation

compacte en ondes partielles,

$$\phi_{E,\text{sel}}(r, \theta, \varphi) = \sum_{\ell=0,2} c_{\ell} R_{E,\ell}(r) Y_{\ell 0}(\theta, \varphi). \quad (3.27)$$

Les fonctions $R_{E,\ell}(r)$ sont les solutions régulières, réelles et normées, de l'équation de Schrödinger radiale indépendante du temps pour le continuum de He^+ [116]. Le poids relatif des ondes partielles dans la fonction d'onde sélectionnée est donné par les amplitudes réelles $c_{\ell} = \langle R_{E\ell} Y_{\ell 0} | \hat{z} | R_{2p} Y_{10} \rangle$. La coupe de $\phi_{E,\text{sel}}(r, \theta, \varphi)$ dans le plan zx est montrée en figure 3.7 (a). La fonction d'onde est nettement dominée par sa composante d ($c_2/c_0 \approx 3.29$), de symétrie σ_g . Elle présente notamment un changement angulaire de signe près de l'angle "magique" $\theta_c \simeq 54.7^\circ$ (pour lequel l'harmonique sphérique Y_{20} s'annule) lissé par la contribution de la composante s . La compétition entre les composantes s et d se traduit par les variations angulaires de la phase des oscillations asymptotiques de la fonction d'onde sélectionnée.

Comme pour le cas de l'ionisation anisotrope 1D vu précédemment, nous avons calculé les déphasages en fonction de l'orientation à l'aide d'une référence *intermédiaire*. Nous avons ici choisi la composante s qui, comme toute onde partielle, présente un déphasage isotrope. Nous avons ainsi calculé les déphasages intermédiaires, $\eta_{\text{int}}(E, \theta)$, à l'aide de l'équation 3.11 en prenant les ondes partielles s régulière et irrégulière comme fonctions d'onde de référence et complémentaire respectivement. La variation angulaire du retard d'ionisation, lorsqu'on prend la photoémission vers $\theta_d = 0^\circ$ comme référence, s'exprime alors au travers du retard de groupe :

$$\tau(\bar{E}, \theta_d) = \hbar \left. \frac{\partial \eta_{\text{int}}(E, \theta_d)}{\partial E} \right|_{\bar{E}} - \hbar \left. \frac{\partial \eta_{\text{int}}(E, 0)}{\partial E} \right|_{\bar{E}}. \quad (3.28)$$

La figure 3.7 (b) présente le retard d'ionisation en fonction de l'angle de détection θ_d , évalué dans les simulations dépendant (ΔToF) et indépendantes (τ) du temps. Les variations angulaires du retard reproduisent les symétries de la fonction d'onde sélectionnée. Le retard évolue de -20 as à $+60$ as, avec une variation très rapide entre 30° et 60° (premier quadrant) résultant des fortes variations du rapport des amplitudes s et d autour de l'angle magique θ_c . Ici encore, les valeurs obtenues par analyse de la fonction d'onde sélectionnée d'une part et dans les simulations dépendant du temps d'autre part sont en très bon accord. Enfin, nous avons refait les calculs en prenant les ondes partielles d à la place des ondes s comme références pour définir $\eta_{\text{int}}(E, \theta_d)$, afin de vérifier que les valeurs de $\tau(\bar{E}, \theta_d)$ ne dépendaient pas de cet intermédiaire arbitraire : les résultats (non présentés) sont effectivement rigoureusement identiques.

Il faut bien noter que les retards de diffusion anisotrope mis en évidence avec ces deux exemples s'expriment en attosecondes : il s'agit de l'échelle de temps véritablement caractéristique de la dynamique d'un photoélectron dans le continuum, tant que celle-ci n'est pas affectée par la proximité d'un état quasi-lié. Dans la section suivante,

nous abordons le sujet des retards dus à la *transition*. Nous mentionnerons notamment la possibilité, sous certaines conditions, de relier les retards de transition à 2 photons (XUV + IR) aux retards de diffusion associés aux transitions à 1 photon (XUV seul), permettant ainsi d'accéder expérimentalement à ces derniers par interférométrie.

3.4 Dynamique de transition à 2 photons

Nous nous intéressons maintenant à la contribution de la transition elle-même à la dynamique d'ionisation. Nous ne considérerons que les transitions à 2 photons – les plus “simples” où cette contribution n'est pas nulle. Comme pour les transitions à 1 photon, nous avons fait le choix de caractériser la dynamique par le biais de retards de groupe, sans perdre de vue que ceux-ci ne sont que partiellement représentatifs des dynamiques complètes de paquets d'ondes.

Nous revenons en 3.4.1 sur l'origine formelle et l'interprétation de ces retards, et sur la façon de le calculer dans les transitions à 2 photons. Nous exposons en 3.4.2 les méthodes numériques adaptées pour les simulations présentées ensuite en 3.4.3, mettant en évidence le rôle clef de l'“état” intermédiaire dans la dynamique d'ionisation à 2 photons.

3.4.1 Origine formelle du retard de transition

Les amplitudes de transitions multiphotoniques s'obtiennent en appliquant la théorie des perturbations à l'ordre correspondant au nombre de photons impliqués [132]. La complexité de leur calcul croissant avec le nombre de photons, nous ne nous intéresserons ici qu'au cas des transition à 2 photons, suffisant pour introduire et interpréter le concept de retard de transition, ainsi qu'envisager ses limites. Notons que la restriction aux processus à 2 photons ne simplifie pas seulement les calculs mêmes, mais aussi l'interprétation des résultats. Ce choix est aussi à replacer dans le contexte des récentes mesures expérimentales des retards d'ionisation [13, 17, 93, 94] faisant toutes intervenir des processus à 2 photons, et sur lesquelles nous reviendrons en section 3.5.

Amplitudes de transition à 2 photons

L'interaction d'un atome ou une molécule avec deux photons permet d'envisager, dans le cas le plus général, un ensemble de transitions aboutissant à quatre énergies finales E différentes, suivant que chaque photon est absorbé ou émis. Pour que la transition ait effectivement lieu, il est bien entendu nécessaire que E fasse partie du spectre du système sans champ. Puisque le sujet de ce chapitre est l'ionisation, nous ne traiterons que des situations où au moins un des photons (le plus énergétique, de pulsation ω_a) est absorbé, l'autre (de pulsation ω_b) étant absorbé ou émis, de sorte que

$$E = E_{\text{ini}} + \hbar\omega_a \pm \hbar\omega_b > 0 \quad (3.29)$$

où E_{ini} est l'énergie dans l'état lié initial considéré, le zéro d'énergie étant fixé au seuil d'ionisation.

La théorie des perturbations au second ordre permet d'exprimer l'amplitude associée à une telle transition vers un état final particulier $|\psi_{E,\text{fin}}\rangle$ comme l'élément de matrice

$$T(\omega_a, \pm\omega_b) = \langle \psi_{E,\text{fin}} | \hat{T}(\omega_a, \pm\omega_b) | \psi_{\text{ini}} \rangle \quad (3.30)$$

impliquant l'opérateur de transition

$$\begin{aligned} \hat{T}(\omega_a, \pm\omega_b) &= [(\vec{\epsilon}_b \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{G}(\omega_a)(\vec{\epsilon}_a \cdot \hat{\mathbf{r}}) + (\vec{\epsilon}_a \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{G}(\omega_b)(\vec{\epsilon}_b \cdot \hat{\mathbf{r}})] \\ &\quad \times F_a e^{i\phi_a} F_b e^{\pm i\phi_b} \end{aligned} \quad (3.31)$$

où F_j et ϕ_j représentent l'amplitude et la phase du champ électrique à la pulsation ω_j ($j = a, b$), $\vec{\epsilon}_a$ et $\vec{\epsilon}_b$ les directions de polarisation correspondantes et

$$\hat{G}(\omega) = \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E_{\text{ini}} + \hbar\omega - \hat{H} + i\zeta} \quad (3.32)$$

$$= \lim_{\zeta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{|\psi_n\rangle \langle \psi_n|}{E_{\text{ini}} + \hbar\omega - E_n + i\zeta}. \quad (3.33)$$

\hat{H} est l'hamiltonien du système, $|\psi_n\rangle$ et E_n l'ensemble de ses vecteurs et valeurs propres (n couvre la partie discrète comme la partie continue du spectre). Il s'ensuit que l'élément de matrice $T(\omega_a, \omega_b)$ est complexe dès que le système peut être ionisé par l'un ou l'autre des photons ω_a ou ω_b : il y aura nécessairement un état intermédiaire $|\psi_{\bar{n}}\rangle$ pour lequel $E_{\text{ini}} + \hbar\omega_{a(b)} - E_{\bar{n}} = 0$ de sorte que l'intégrale dans l'expression 3.32 comporte une singularité, l'opérateur $\hat{G}(\omega)$ s'exprimant alors

$$\hat{G}(\omega) = \mathcal{P} \frac{1}{E_{\text{ini}} + \hbar\omega - \hat{H}} - i\pi\delta(E_{\text{ini}} + \hbar\omega - \hat{H}), \quad (3.34)$$

où \mathcal{P} désigne la valeur principale de Cauchy.

À chaque terme contribuant à l'opérateur $\hat{T}(\omega_a, \pm\omega_b)$ (équation 3.31) est usuellement associée une chronologie propre : absorption du photon ω_a suivie de l'absorption/émission du photon ω_b d'une part, absorption/émission du photon ω_b suivie de l'absorption du photon ω_a d'autre part [132]. Nous verrons un peu plus loin qu'il est effectivement possible d'identifier une telle chronologie dans le cas particulier de l'absorption à 2 photons *via* une résonance, dominée par un seul des chemins contribuant à l'amplitude globale $T(\omega_a, \pm\omega_b)$.

Identification de la phase de transition

Si l'on reprend le formalisme introduit en 3.3.1, on trouve que la phase provenant de l'opérateur $\hat{T}(\omega_a, \omega_b)$ est transférée à la fonction d'onde sélectionnée (équation 3.10). Celle-ci devient donc *complexe* dès que la phase de transition n'est pas

nulle. S'il s'agit là d'une signature claire de la transition elle-même dans la dynamique d'ionisation, il n'est pas évident, voir possible, d'isoler les différentes contributions – transition et diffusion – dans la phase globale accumulée par la fonction d'onde sélectionnée⁷.

Une telle séparation est toutefois immédiate lorsqu'on considère non plus l'état *sélectionné*, mais un état final $|\psi_{E,\text{fin}}\rangle$ particulier associé à une fonction d'onde réelle, dont les oscillations asymptotiques portent la phase de diffusion. Il peut s'agir d'une des composantes de la fonction sélectionnée, typiquement une onde partielle. On peut alors définir la phase propre à la transition associée à une paire de photons (ω_a, ω_b) comme

$$\theta = \arg\langle\psi_{E,\text{fin}}|\hat{\mathbf{T}}|\psi_{\text{ini}}\rangle - (\phi_a \pm \phi_b). \quad (3.35)$$

Nous ne traiterons que de tels cas dans la suite.

Interprétation du retard de transition au voisinage d'une résonance intermédiaire

Nous considérons ici que l'atome ou la molécule présente dans le continuum une résonance $|\psi_{\text{R}}\rangle$ de largeur Γ_{R} , située à une énergie

$$E_{\text{R}} \approx E_{\text{ini}} + \hbar\omega_a. \quad (3.36)$$

Nous considérons en outre qu'elle est relativement intense et isolée, de sorte que l'ensemble des contributions à l'amplitude $T(\omega_a, \pm\omega_b)$ soit dominé par le chemin faisant intervenir uniquement cette résonance comme intermédiaire,

$$T(\omega_a, \pm\omega_b) \simeq \frac{\langle\psi_{E,\text{fin}}|\vec{\epsilon}_a \cdot \hat{\mathbf{r}}|\psi_{\text{R}}\rangle\langle\psi_{\text{R}}|\vec{\epsilon}_a \cdot \hat{\mathbf{r}}|\psi_{\text{ini}}\rangle}{\hbar\Delta\omega_a + i\Gamma_{\text{R}}} \times F_a e^{i\phi_a} F_b e^{\pm i\phi_b}. \quad (3.37)$$

Dans cette expression approchée, $\hbar\Delta\omega_a = E_{\text{ini}} + \hbar\omega - E_{\text{R}}$ représente le désaccord du "premier" photon vis-à-vis de la résonance intermédiaire, ω_b intervenant implicitement dans la loi de conservation d'énergie 3.29. La phase de transition

$$\theta \simeq \arctan\left(-\frac{\Gamma_{\text{R}}}{\hbar\Delta\omega_a}\right) \quad (3.38)$$

ne dépend explicitement que de ω_a . Lorsque l'on scanne la résonance en faisant varier $\Delta\omega_a$, le retard de groupe associé

$$\tau = \frac{\partial\theta}{\partial\omega_a} \quad (3.39)$$

$$\simeq \hbar \frac{\Gamma_{\text{R}}}{\Gamma_{\text{R}}^2 + \hbar\Delta\omega_a^2} \quad (3.40)$$

7. L'amplitude $\langle\psi_{E,\text{sel}}|\hat{\mathbf{T}}|\psi_{\text{ini}}\rangle$ est réelle quel que soit $\hat{\mathbf{T}}$, la fonction d'onde sélectionnée portant toutes les contributions à la phase d'ionisation.

évolue entre 0 (grand $|\Delta\omega_a|$) et la durée de vie $\hbar\Gamma_R^{-1}$ (à la résonance, $\Delta\omega_a = 0$). Ce retard, dont on note qu'il est toujours positif, peut être dans ce cas interprété comme une *durée* de transition⁸, dont la dynamique se ramène alors à la chronologie suivante : (i) le système absorbe un photon ω_a , (ii) il demeure dans l'état intermédiaire $|\psi_R\rangle$ pendant un temps caractéristique τ , (iii) il absorbe/émet un deuxième photon ω_b .

Il ne faut pas perdre de vue que cette interprétation n'est rigoureusement valide que dans les cas idéaux où un seul état intermédiaire contribue à la transition à 2 photons. Nous en verrons les limites dans les simulations présentées plus loin, où l'ensemble du spectre des systèmes modèles est pris en compte exactement (à la précision numérique près).

Par ailleurs, les formules et l'analyse présentées jusqu'ici s'appliquent aux cas où chaque photon provient d'une impulsion rigoureusement monochromatique. Lorsqu'on considère des impulsions courtes, il est primordial de tenir compte de leurs profils spectraux respectifs.

Prise en compte du profil spectral des impulsions

En présence d'impulsions de durées finies, l'amplitude de transition vers l'état final s'obtient en intégrant l'amplitude 3.30 sur toutes les paires de photons possibles aboutissant à l'énergie E ,

$$\mathcal{T}(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} T(\omega_a, \pm\omega_b) d\omega_a \quad (3.41)$$

avec la contrainte $\pm\omega_b = (E - E_{ini})/\hbar - \omega_a$. Il faut bien noter que le poids de chaque paire de photons dans l'intégrale est donné par le produit $F_a e^{i\phi_a} F_b e^{i\phi_b}$ inclus dans l'expression de $T(\omega_a, \pm\omega_b)$, et provenant de la transformée de Fourier de l'enveloppe temporelle du champ électrique [100, 136].

Pour les transitions à 1 photon, le profil spectral du champ électrique se factorise dans les amplitudes : il n'entre pas en compte dans l'expression des retards de diffusion, il affecte seulement la pertinence de ces retards à représenter une dynamique plus ou moins complexe. On voit que pour les transitions à 2 photons (ou plus), ce profil spectral joue un rôle bien plus crucial : il est intriqué dans l'expression de l'amplitude 3.41, et donc de sa phase

$$\Theta = \arg \mathcal{T}(E) \quad (3.42)$$

et du retard de groupe associé. On peut toutefois isoler les contributions du champ à la phase Θ de l'amplitude lorsque la transition est induite par deux impulsions sans

8. Une dérivation rigoureuse et une analyse complète des "durées de transition" dans le cadre particulier de la spectroscopie Raman résonante sont exposées dans la référence [134]. Ces durées de transition Raman ont été exploitées avec succès dans le groupe de Marc Simon au LCPMR pour révéler des dynamiques nucléaires ultra-rapides lors de la dissociation de petites molécules [135].

recouvrement spectral, de pulsations *centrales* ω_1 et ω_2 , chacune présentant une phase *constante* dans son enveloppe spectrale, ϕ_1 et ϕ_2 . Ces phases se factorisent alors dans les amplitudes $\mathcal{T}(E)$ impliquant un photon de chacune des impulsions [$E \approx \hbar(\omega_1 \pm \omega_2)$], ce qui permet d’identifier la phase propre à la transition comme

$$\theta = \Theta - (\phi_1 \pm \phi_2). \quad (3.43)$$

C’est une hypothèse sur laquelle repose la méthode interférométrique RABBIT, à laquelle est consacrée la section 3.5.

3.4.2 Méthodes numériques adaptées

Pour mettre en évidence numériquement la dynamique de transition dans quelques cas simples d’ionisation à 2 photons, nous reprenons une approche très similaire à celle suivie pour l’ionisation à 1 photon, en section 3.3 : la dynamique complète est simulée par résolution de l’équation de Schrödinger dépendant du temps, et confrontée aux retards de groupe formels associés ici aux phases des amplitudes de transition. Ces “expériences numériques” ont été menées sur les atomes modèles 1D symétriques A, B et C définis en section 3.2.1 (voir figure 3.1). Nous précisons ici les points de méthodologie spécifiques à l’étude des transitions à 2 photons.

Choix de la référence

Comme souligné au début de ce chapitre, la définition d’un *retard* implique nécessairement de préciser une *référence*. Le retard de groupe considéré ici est associé à la phase de transition Θ , dont la définition est donnée en équation 3.42 : la référence adaptée est donnée par une transition pour laquelle Θ est nulle. Nous avons vu que c’est le cas des transitions à 1 photon, si l’on fixe la phase du champ ionisant à zéro (voir section 3.3).

Pour une transition à 2 photons aboutissant à un état final donné $|\psi_{E,\text{fin}}\rangle$, on choisira donc comme référence une transition à 1 photon, *dans le même système et aboutissant au même état*. De la sorte, la dynamique de diffusion dans l’état final est identique, et se soustrait de la dynamique totale lorsqu’on compare les deux types de transitions.

Chaque transition à 2 photons simulée dans la suite part de l’état fondamental de l’atome A, B ou C. La symétrie de la fonction d’onde initiale et la règle de sélection à 1D imposent à la fonction d’onde de l’état atteint d’être systématiquement paire. On va donc comparer la dynamique de chacune de ces transition à 2 photons à celle de la transition à 1 photon aboutissant à la même énergie E mais partant du premier état excité, de fonction d’onde impaire.

Approche dépendant du temps

L'approche dépendant du temps reprend le principe utilisé pour l'étude de la dynamique de diffusion dans les simulations à 1 photon : on résout l'équation de Schrödinger dépendant du temps 3.3 pour l'atome en interaction avec le champ, et on caractérise la dynamique du paquet d'ondes ionisé par une analyse de flux à une distance donnée permettant de définir un temps de vol numérique (équations 3.6 à 3.9).

Le paquet d'ondes créé dans ces simulations "à 2 couleurs" est toutefois plus complexe que précédemment : le spectre de photoélectrons est constitué de plusieurs composantes, correspondant aux différentes transitions à 1 et 2 photons aboutissant au dessus du seuil. Nous avons choisi des fréquences centrales ω_1 et ω_2 et des durées d'impulsions telles que ces structures se manifestent sous forme de pics bien résolus spectralement. Néanmoins, résoudre dans le domaine temporel ces composantes créées quasi simultanément nécessiterait d'analyser les paquets d'ondes bien au delà des distances de détection utilisées jusqu'ici (~ 1000 u.a.), ce qui impliquerait d'augmenter les temps de propagation. Afin d'éviter cela, nous avons filtré, en fin d'impulsion, les paquets d'ondes formés sur une fenêtre spectrale ne contenant que le pic "2 photons" nous intéressant. Nous avons ensuite laissé ce paquet d'ondes filtré se propager uniquement sous l'influence du potentiel ionique jusqu'au détecteur virtuel où le flux est évalué.

Calcul des amplitudes de transition

Comme déjà indiqué, l'approche indépendante du temps consiste à évaluer les retards de groupe associés à la phase Θ des amplitudes de transition $\mathcal{T}(E)$. Le gros du travail réside dans l'évaluation de ces amplitudes.

Nous avons calculé les éléments de matrice $T(\omega_a, \omega_b)$ (3.30), pour un ensemble de paires de pulsations (ω_a, ω_b) contenues dans les impulsions simulées dans les calculs dépendant du temps. Nous avons pour cela utilisé la méthode proposée par Toma et Muller [137], permettant notamment de contourner l'intégration explicite sur tous les états intermédiaires $|\psi_n\rangle$ apparaissant dans l'expression 3.32.

Nous avons ensuite intégré numériquement ces amplitudes à 2 photons "monochromatiques" suivant 3.41 pour obtenir les amplitudes $\mathcal{T}(E)$ tenant compte précisément du profil spectral des impulsions. Nous avons pris soin de vérifier la convergence numérique des résultats, en particulier vis-à-vis de la discrétisation en (ω_a, ω_b) .

Ce développement ainsi que l'interprétation des phases en termes de dynamique de transition ont fait l'objet du stage de M2 de Morgane Vacher.

3.4.3 Influence de l'état intermédiaire

Les résultats présentés ici ont pour but de mettre en évidence le rôle particulier que joue l'état atteint transitoirement lors de transitions à 2 photons, illustré par quelques

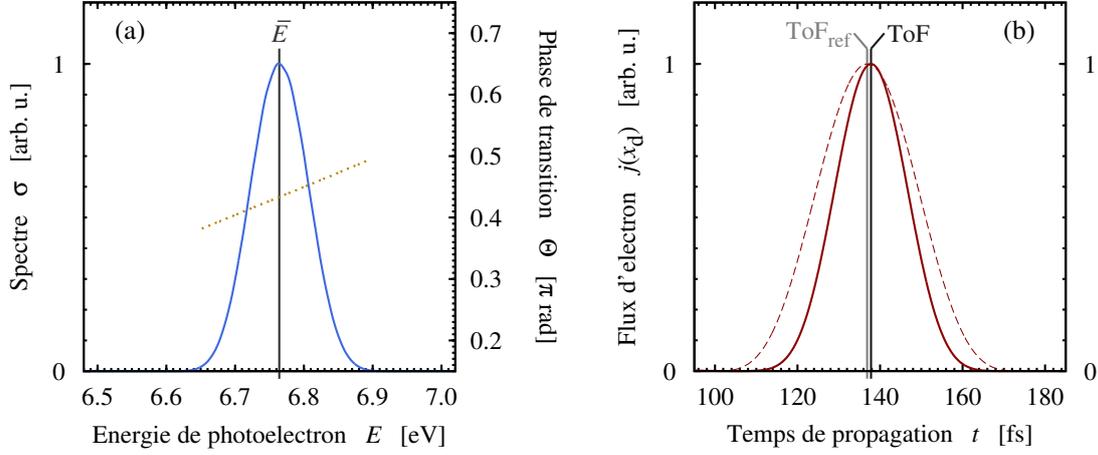


FIGURE 3.8 – Paquet d’ondes électronique créé par ionisation de l’atome B avec des impulsions d’énergies centrales $\hbar\omega_1 = 17.5$ eV et $\hbar\omega_2 = 4.9$ eV. (a) spectre $\sigma(E)$ (ligne bleue) et phase de l’amplitude de transition calculée perturbativement (pointillés jaunes) en fonction de l’énergie E du photoélectron. \bar{E} représente l’énergie moyenne. (b) Flux de photoélectron calculé en $x_d = 4000$ u.a. en fonction du temps pour la transition à 2 photons en question (ligne pleine rouge), et par la transition de référence à 1 photon, partant du premier excité et aboutissant à la même énergie moyenne (tirets rouge). ToF et ToF_{ref} représentent les temps de vol moyens jusqu’à x_d dans les deux systèmes respectivement.

cas simples. Nous avons considéré des transitions où les deux photons sont *absorbés*. Nous avons fait varier les impulsions centrales des deux couleurs, ω_1 et ω_2 , tout en maintenant leur somme constante, $\hbar(\omega_1 + \omega_2) = 22.4$ eV (il s’agit d’une valeur fixée arbitrairement, afin d’optimiser les paramètres de simulations numériques tels que le temps de propagation et la distance de détection des flux). Les photoélectrons qui nous intéressent sont donc émis avec une énergie proche de $E_0 + 22.4 \simeq 6.8$ eV. Les durées d’impulsions ont toutes été fixées à $\simeq 40$ fs.

Transition à 2 photons *via* une résonance large

Nous commençons par les simulations effectuées sur l’atome B. La figure 3.8 (a) montre le pic à 2 photons du spectre obtenu lorsque l’atome, pris dans son état fondamental, est ionisé par des impulsions d’énergies centrales $\hbar\omega_1 = 17.5$ eV et $\hbar\omega_2 = 4.9$ eV. Le photon ω_1 permet ainsi d’atteindre transitoirement la résonance impaire située à 1.86 eV au dessus du seuil (de durée de vie 1.7 fs). L’énergie moyenne sous ce pic est de 6.76 eV [$\simeq E_0 + \hbar(\omega_1 + \omega_2)$]. La figure 3.8 (b) montre le flux associé, détecté à une distance $x_d = 4000$ u.a, dans le domaine temporel (trait plein). La référence pour caractériser ce paquet d’ondes est donnée par la transition à 1 photon partant du premier état excité, induite par une impulsion d’énergie centrale de 13.35 eV environ, ajustée finement de sorte à atteindre la même énergie finale moyenne \bar{E} . Le flux de référence est

représenté en tirets sur la même figure. La différence de temps de vol moyens, ΔToF , donnée par ces deux flux vaut 0.945 fs.

Les éléments de matrice $T(\omega_a, \omega_b)$ (équation 3.30) ont été par ailleurs calculés puis intégrés selon 3.41 pour obtenir les amplitudes $\mathcal{T}(E)$ dont la phase $\Theta(E)$ est superposée au spectre de la figure 3.8 (a). Le retard de groupe associé évalué à l'énergie moyenne \bar{E} ,

$$\tau = \hbar \left. \frac{\partial \Theta(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}}, \quad (3.44)$$

vaut 0.955 fs. On retrouve bien un retard très proche de celui évalué dans les simulations dépendant du temps.

Nous avons répété la procédure en faisant varier $\hbar\omega_1$ de 16.6 eV à 18.7 eV (et inversement $\hbar\omega_2$ de 5.8 eV à 3.7 eV). La figure 3.9 (b) compare les retards ΔToF obtenus dans l'approche dépendant du temps (cercles) aux retards de groupe τ associés aux amplitudes de transition (croix reliées par une ligne grise), en fonction de $\hbar\omega_1$. Les deux jeux de données sont en excellent accord. Les retards suivent une courbe lorentzienne atteignant son maximum lorsque $\hbar\omega_1 = E_R - E_0$. L'allure de cette courbe reproduit *qualitativement* le comportement prédit par la formule approchée 3.39, valide lorsque les deux impulsions sont rigoureusement monochromatiques et que seule la résonance contribue transitoirement à la transition. La transition est dominée par la séquence où le photon d'impulsion centrale ω_1 est absorbé avant celui d'impulsion centrale ω_2 . Le retard de groupe peut alors être interprété comme une "durée de transition", correspondant au temps moyen que le système passe dans l'état intermédiaire avant d'absorber le deuxième photon.

Le retard maximum (≈ 1 fs) est toutefois inférieur à la durée de vie de la résonance intermédiaire, en raison de l'intégration de $T(\omega_a, \omega_b)$ sur les largeurs spectrales des impulsions. Ceci traduit le fait que la "durée de transition" ainsi mise en évidence est certes induite par la résonance, mais tout de même limitée par la durée des impulsions.

Nous avons confirmé le rôle prépondérant joué par le chemin $\omega_1 + \omega_2$ en recalculant les amplitudes sans le chemin complémentaire, $\omega_2 + \omega_1$ (voir expression de l'opérateur transition 3.31). Les retards de groupe correspondants sont aussi reportés en figure 3.9 (b) (triangles). Ils sont effectivement proches des retards obtenus avec les amplitudes complètes à la résonance, mais différent notablement dès qu'on s'en éloigne. On voit ainsi la limite l'interprétation de ces retards en tant que "durée de transition". Ces retards deviennent notamment négatifs hors résonance, alors qu'une *durée* est nécessairement positive⁹.

9. De façon générale, une surinterprétation des retards de groupe en tant que *durée* peut conduire à des conclusions aberrantes (et éronnées), revenant à confondre *vitesse de groupe* et *vitesse de phase* et conclure par exemple que la vitesse de la lumière au travers d'un matériau absorbant devient supérieure à c .

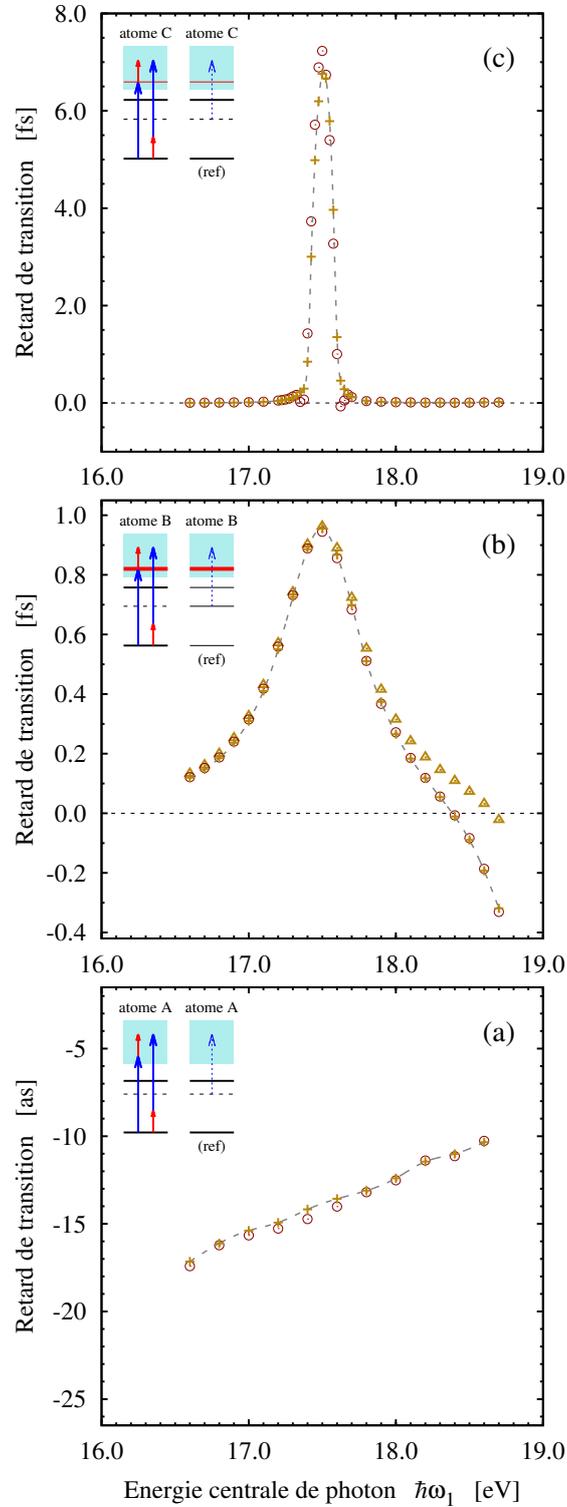


FIGURE 3.9 – Dynamique de transition à 2 photons ($\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = 22.4$ eV) : retards de groupe τ (croix jaunes) et différences de temps de vol ΔToF (cercles rouges) en fonction de $\hbar\omega_1$ obtenus (a) *via* un continuum lisse (atome A) ; (b) *via* une résonance large (atome B) ; (c) *via* un résonance fine (atome C). Les triangles jaunes en (b) correspondent aux valeurs de τ obtenues en ne tenant compte que du chemin résonant (ω_1 puis ω_2).

... via une résonance fine

Nous avons suivi la même approche avec l'atome C, qui présente une résonance environ à la même énergie, mais plus fine (durée de vie de 54 fs). Les différences de temps de vol Δ_{TOF} et les retards de groupe τ sont présentés en figure 3.9 (c) : ici aussi les deux jeux de données sont en très bon accord. On note toutefois un décalage de l'ordre de 0.5 fs lorsque le photon ω_1 est résonant, traduisant là aussi une légère déformation du paquet d'ondes dans les domaines spectral et temporel (non montrés) – déformation dont un simple retard de groupe ne peut rendre compte complètement.

Le désaccord est toutefois bien moins important que celui observé avec le même système dans les transitions à 1 photon (voir figure 3.4 (c)) : le paquet d'ondes est certes transitoirement résonant, mais son profil est aussi contraint par la durée de l'impulsion apportant le deuxième photon, ce qui se traduit dans l'expression même du retard (*via* l'intégrale 3.41 dans le calcul de l'amplitude de transition).

... et via un continuum lisse

Enfin, les mêmes simulations ont été effectuées avec l'atome A, dont le potentiel est restreint au terme “Coulomb régularisé”, et dont le continuum est partout lisse. Les résultats sont présentés en figure 3.9 (a). Les retards de transition sont négatifs et tendent vers 0 de façon monotone, une signature de la façon dont le paquet d'ondes se construit *via* le filtre d'un continuum de densité d'état $\propto 1/\sqrt{2E}$ lentement décroissante en s'éloignant du seuil [138]. Les désaccords sont de l'ordre de la précision numérique des calculs : ils sont visibles ici parce que l'échelle de temps est inférieure à la vingtaine d'attosecondes.

On voit avec ce dernier exemple que les retards de transition à 2 photons sont particulièrement faibles tant qu'ils n'impliquent pas d'état intermédiaire de longue durée de vie, et d'autant plus que l'on s'éloigne du seuil. Cette propriété est exploitée par les méthodes *streaking* [53, 124] et RABBIT [52, 137] dans leurs conceptions initiales, consistant à caractériser les impulsions XUV avec des résolutions sub-fs par le biais de transitions à 2 photons, en établissant un lien étroit entre phase et amplitude du rayonnement et celles des paquets d'ondes électroniques détectés. La section suivante est dédiée à la technique RABBIT en particulier, et à ses réinterprétations permettant d'accéder aux dynamiques d'ionisation.

3.5 Mesures interférométriques

Les expériences de spectroscopie “attoseconde”, dans leur grande variété, ont pour point commun l'utilisation de la génération d'harmoniques d'ordres élevés (GHOE en français, HHG en anglais pour *high harmonic generation*). Il s'agit d'un processus hautement non linéaire, que je présente plus en détails en section 1.3. Mis en évidence

dès le milieu des années 80 [46, 47], il se produit lorsqu'un gaz est soumis à une impulsion laser IR intense (typiquement Ti:saphir à ~ 800 nm, $I_L \sim 10^{14}$ W/cm²). En réponse, l'échantillon réémet du rayonnement dont les principales propriétés sont les suivantes : (i) son spectre s'étend de l'IR au domaine XUV, (ii) il est constitué d'harmoniques *impaires* de la fréquence génératrice, (iii) il s'agit de rayonnement *cohérent*, présentant une brillance relativement élevée sur toute la gamme émise. En outre, le rayonnement harmonique est émis sous forme d'impulsions structurées à l'échelle de l'*attoseconde*.

Comme déjà évoqué précédemment, deux principales techniques de caractérisation ont été développées. Le *streaking* [53], combiné à une analyse de type FROG [124] (pour *frequency resolved optical gating*), pour les impulsions attoseconde uniques étendues spectralement et la méthode interférométrique RABBIT [52, 54, 55] (pour *reconstruction of attosecond beating by interferences of two-photon transitions*¹⁰) pour les trains d'impulsions XUV obtenus avec des sources IR plus longues, et dont le spectre est constitué de pics harmoniques fins. Ces deux approches complémentaires sont fondées sur des dispositifs expérimentaux, des régimes d'interaction et des interprétations différents. Elles exploitent néanmoins toutes les deux la cohérence du processus de GHOE, et reposent sur la photoionisation d'un gaz secondaire par le rayonnement XUV à caractériser en présence d'un champ IR additionnel de référence, issu du laser générateur.

Ces deux approches ont fait leurs preuves à maintes reprises depuis leurs premières utilisations. Elles ont été notamment revisitées à la fin des années 2000 pour accéder expérimentalement aux dynamiques d'ionisation faisant l'objet de ce chapitre. Les études pionnières effectuées sur cible solide [93] et dans le néon [94] utilisent le *streaking*, celles dans l'azote [13] et l'argon [17] utilisant la méthode RABBIT.

Cette section présente une partie des contributions de notre groupe à ces études, axées sur la méthode RABBIT. Le formalisme de la méthode, ainsi qu'un résumé de son utilisation initiale et de ses réinterprétations récentes, sont donnés en 3.5.1. Son utilisation est illustrée en 3.5.2 à l'aide de simulations sur nos modèles simples. Son exploitation pour accéder aux dynamiques d'ionisation à 2 photons est illustrée sur les mêmes modèles, en 3.5.3.

3.5.1 La méthode RABBIT

Les bases de la technique RABBIT ont été posées dès 1996 dans notre groupe [54]. Son application à la caractérisation des trains d'impulsion attoseconde a été dévelop-

10. L'écriture exacte de l'acronyme ne fait pas le consensus, certains trouvant plus correct de n'y faire figurer qu'un seul B, d'autres deux T ... Notre groupe a opté pour la version RABBIT, afin de pleinement justifier sa place dans la zoologie des méthodes de caractérisation d'impulsions lumineuses, entre les FROG, CRAB et autres SPIDER.

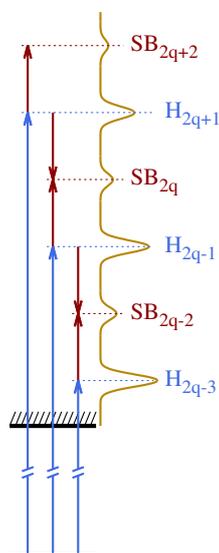


FIGURE 3.10 – Photoionisation d'un gaz par un peigne XUV d'harmoniques impaires ($H_{2q\pm 1}$, bleu) et du fondamental IR (rouge). Deux transitions à 2 photons ($XUV \pm IR$) aboutissent à chaque pic satellite SB_{2q} . La méthode interférométrique RABBIT exploite les interférences entre ces chemins pour remonter aux dynamiques d'ionisation.

pée par Harm Muller pour la théorie [55], et démontrée expérimentalement pour la première fois en 2001 par l'équipe de Pierre Agostini au CEA Saclay [52].

Principe de la méthode

Cette technique repose sur la photoionisation d'un gaz de détection (typiquement un gaz rare) par un peigne d'harmoniques produit *via* GHOE, en présence du rayonnement IR détourné de la source génératrice. La pulsation de ce dernier, notée ω_L dans la suite, joue le rôle de pulsation fondamentale.

Un spectre de photoélectrons typique est présenté en figure 3.10. Il est formé de pics principaux associés à chacune des harmoniques *impaires* constituant l'impulsion XUV, centrés aux énergies $-I_p + (2q + 1) \times \hbar\omega_L$ ($q \in \mathbb{N}$) où I_p est l'énergie de première ionisation du gaz. Dans la suite, on désignera ces pics "harmoniques" H_{2q-1} , H_{2q+1} ... La présence du rayonnement IR induit par ailleurs des pics secondaires (*sidebands* en anglais) résultant de transitions à 2 photons : absorption d'un photon XUV et absorption ou émission d'un photon IR. Comme le rayonnement XUV est constitué d'harmoniques impaires de l'IR d'habillage, ces pics satellites sont centrés aux énergies $-I_p + 2q \times \hbar\omega_L$, entre les pics "1 photon" ¹¹ : on les notera SB_{2q-2} , SB_{2q} , SB_{2q+2} ...

11. L'intensité du rayonnement IR est choisie suffisamment faible pour négliger les processus d'ordres supérieurs. En outre, l'intensité des harmoniques, de l'ordre de 10^9 - 10^{10} W/cm², ne permet pas d'induire des transitions impliquant 2 photons XUV ou plus.

La relation de fréquences entre les photons XUV et IR fait en outre que deux chemins différents aboutissent à un pic satellite SB_{2q} donné : (i) absorption de l'harmonique $(2q - 1)$ et *absorption* du photon IR et (ii) absorption de l'harmonique $(2q + 1)$ et *émission* du photon IR. Les rayonnements XUV et IR étant ici cohérents, ces deux chemins *interfèrent* dans l'état final. Les hauteurs des pics satellites se trouvent donc affectées par la différence de phase accumulée dans les deux voies [54] et leur profil spectral, pour chaque énergie de photoélectron, peut s'exprimer sous la forme très générale

$$SB_{2q} = A_{2q} + B_{2q} \times \cos(\Delta\Theta_{2q}). \quad (3.45)$$

Les grandeurs A_{2q} , B_{2q} et $\Delta\Theta_{2q}$ sont à relier aux amplitudes de transition introduites dans la section 3.4.1, dont nous reprenons ci-dessous les notations¹². Nous considérons que le rayonnement XUV est constitué d'harmoniques suffisamment fines et l'IR suffisamment résolu pour travailler avec les amplitudes T définies en équation 3.30, sans avoir à les intégrer spectralement. Il s'agit d'une hypothèse implicite dans le développement original de la technique RABBIT. La hauteur moyenne A_{2q} d'un pic et l'amplitude de ses oscillations B_{2q} s'expriment en fonction des amplitudes de transitions à 2 photons T_{2q-1} et T_{2q+1} associées aux deux chemins y aboutissant,

$$A_{2q} \propto |T_{2q-1}|^2 + |T_{2q+1}|^2 \quad (3.46)$$

$$B_{2q} \propto 2 \times |T_{2q-1}T_{2q+1}|. \quad (3.47)$$

La phase $\Delta\Theta_{2q}$, quant-à-elle, correspond à la différence de phases accumulées dans les deux chemins (voir équation 3.42),

$$\Delta\Theta_{2q} = \Theta_{2q-1} - \Theta_{2q+1}. \quad (3.48)$$

Ce qui se cache derrière $\Delta\Theta_{2q}$

La méthode RABBIT dans sa conception initiale consiste à exploiter ces interférences pour remonter aux variations spectrales de la phase du rayonnement XUV, et par extension à son profil temporel. Elle repose sur l'identification des différentes contributions à $\Delta\Theta_{2q}$, rendue possible dans l'hypothèse de phases constantes pour chaque

12. Les méthodes standard de détection (par exemples les bouteilles magnétiques) ne permettent pas de résoudre la direction d'éjection de l'électron. Le signal enregistré à une énergie particulière renseigne donc sur une transition intégrant *tous les états finaux disponibles* à cette énergie. Il faut en toute rigueur en tenir compte dans l'expression et l'analyse des phases mesurées (voir par exemple les articles de référence [54, 55] pour une prise en compte rigoureuse). Afin de ne pas alourdir la présentation (et parce que la typographie L^AT_EX ne dispose pas de variantes de la lettre θ en nombre suffisant), nous n'explicitons pas ici cette intégration, comme si l'état final de l'électron était parfaitement résolu. Nous nous attacherons toutefois à en signaler qualitativement les conséquences lorsque celles-ci sont cruciales pour l'analyse des phases.

composante du rayonnement (fondamentale d'une part, harmoniques d'autre part), et détaillée ci-dessous.

La première hypothèse, que nous considèrerons toujours valide, suppose que la phase ϕ_L de l'impulsion IR est constante dans sa largeur spectrale, ce qui permet de poser

$$\Theta_{2q\pm 1} = \mp \phi_L + \vartheta_{2q\pm 1}. \quad (3.49)$$

Le signe devant ϕ_L change suivant que le photon IR est absorbé (+) ou émis (-). Le terme $\vartheta_{2q\pm 1}$ porte les signatures des harmoniques et de l'opérateur de transition. Lorsque les impulsions XUV présentent aussi des phases constantes $\phi_{2q\pm 1}$ pour chaque pic harmonique, il s'écrit simplement

$$\vartheta_{2q\pm 1} = \phi_{2q\pm 1} + \theta_{2q\pm 1} \quad (3.50)$$

où $\theta_{2q\pm 1}$ est la phase propre de transition, introduite en équation 3.35 (rayonnement constitué d'impulsions parfaitement monochromatiques), et redéfinie en équation 3.43 (hypothèse des phases constantes dans le cadre général d'impulsions de durées finies). L'état final atteint étant le même dans les deux chemins interférant dans un pic satellite SB_{2q} , la phase de diffusion dans le continuum η_{2q} associée à cet état ne contribue pas à $\Delta\Theta_{2q}$.

En pratique, le dispositif expérimental contient une ligne à retard permettant de contrôler finement le décalage temporel $\tau_{\text{XUV-IR}} = \phi_L/\omega_L$ entre les impulsions XUV et IR au niveau du gaz générateur (voir par exemple figure 2 de l'article [139]). Une "trace RABBIT" s'obtient en enregistrant les spectres de photoélectrons pour une série de retards $\tau_{\text{XUV-IR}}$ (voir figure 3 du même article). On y voit les pics satellites osciller à la fréquence $2\omega_L$ puisque $\Delta\Theta_{2q}$ se réécrit

$$\Delta\Theta_{2q} = 2\omega_L \times \tau_{\text{XUV-IR}} + \underbrace{\vartheta_{2q-1} - \vartheta_{2q+1}}_{\Delta\vartheta_{2q}}. \quad (3.51)$$

La quantité $\Delta\vartheta_{2q}$ appelée "phase RABBIT" s'exprime, dans l'hypothèse des phases constantes pour chaque harmonique,

$$\Delta\vartheta_{2q} = \underbrace{\theta_{2q-1} - \theta_{2q+1}}_{\Delta\theta_{2q}} + \underbrace{\phi_{2q-1} - \phi_{2q+1}}_{\Delta\phi_{2q}}. \quad (3.52)$$

et est au cœur de l'analyse éponyme.

Ce qui est effectivement mesuré

Jusqu'à récemment, l'implémentation de la méthode RABBIT a exclusivement reposé sur l'idée que les paquets d'ondes électroniques analysés sont spectralement fins,

justifiant l’hypothèse des phases constantes pour chaque couleur : les mesures s’y font à partir des pics SB_{2q} *intégrés spectralement*. Néanmoins, des expériences récentes de photoionisation résonante [31] utilisant des techniques de détection suffisamment résolues en énergie [140], ont mis en évidence des bandes satellites *structurées*, au sein desquelles il est indispensable de tenir compte des variations de phases.

Afin de distinguer les deux situations, nous utiliserons dans la suite les notations suivantes :

- les notations déjà introduites $\Delta\vartheta_{2q}$ pour les phases RABBIT résolues spectralement à l’intérieur des pics (et dont n’indiquons explicitement pas la dépendance en énergie de photoélectron, pour ne pas alourdir plus encore les notations) ;
- et les notations $\Delta\bar{\vartheta}_{2q}$ pour les phases mesurées à partir des pics satellites intégrés, exploitables dans l’hypothèse de pics suffisamment fins.

Caractérisation des trains d’impulsions “attoseconde”

Dans l’implémentation originale du RABBIT, la différence de phase intrinsèque $\Delta\theta_{2q}$, usuellement appelée “phase atomique” (ou “moléculaire”), est supposée connue (ou négligeable si le gaz de détection présente un continuum suffisamment lisse, voir *eg* les résultats de simulations présentés précédemment) de sorte que la mesure de $\Delta\bar{\vartheta}_{2q}$ donne accès à la différence de phase $\Delta\phi_{2q}$ du rayonnement entre deux harmoniques impaires consécutives [55]. En supposant que la phase du rayonnement évolue linéairement sur un intervalle spectral de l’ordre de $2\hbar\omega_L$, le rapport $\Delta\phi_{2q}/(2\omega_L)$ donne une mesure “différences finies” du retard de groupe caractérisant le rayonnement XUV, interprété comme le temps d’émission de chaque harmonique¹³, comme montré pour la première fois dans l’article [52].

La méthode RABBIT est depuis devenue l’approche standard de caractérisation des trains d’impulsions XUV, générés dans des conditions plus ou moins complexes (voir

13. En principe, le retard déduit d’une phase RABBIT est défini dans le référentiel temporel de l’impulsion laser génératrice. Sans entrer dans les détails techniques, on notera que le retard ajustable du dispositif interférométrique τ_{XUV-IR} ne peut être fixé de façon absolue dans les expériences : on a donc en réalité accès, au mieux, aux retards relatifs entre les harmoniques, dans un référentiel fixé arbitrairement. Ceci peut s’avérer problématique pour analyser le rayonnement généré dans des molécules orientées : l’impossibilité de fixer τ_{XUV-IR} dans l’absolu entraîne un calage arbitraire des phases *pour chaque orientation moléculaire considérée*. Il est parfois possible de choisir le “bon” calage à l’aide d’arguments qualitatifs théoriques. De tels arguments ne sont toutefois disponibles que dans quelques cas d’école (par exemple en se calant sur un saut de phase associé à une interférence destructive, identifiée *a priori*, se produisant dans le processus de génération [12]). Plusieurs méthodes expérimentales permettent de contourner ce problème et d’accéder la dépendance angulaire des phases avec un minimum de paramètres arbitraires, en générant les harmoniques dans un mélange de gaz [141–143], en utilisant la diffraction par un réseau transitoire d’excitation [144], ou en faisant interférer les rayonnements XUV générés dans des molécules alignées et dans un échantillon isotrope du même gaz [76, 145]. La contrepartie est une augmentation notable de la complexité du dispositif expérimental. Un travail remarquable d’optimisation de tels dispositifs, combinant RABBIT et interférométrie à deux sources, a été réalisé par Antoine Camper lors de sa thèse de doctorat au CEA Saclay [68].

par exemple le façonnage contrôlé d'impulsions XUV générées dans CO₂ [12], dans une étude à laquelle notre groupe a contribué résumée en section 1.3.5).

Elle est par ailleurs au centre des spectroscopies “auto sonde” présentées en 1.3.7, où la caractérisation complète (amplitude et phase) du rayonnement émis par GHOE permet de remonter à la structure et à la dynamique de l'espèce chimique *génératrice*, en combinant résolution spatiale de l'ordre de l'Å et résolution temporelle sub-fs [15, 18, 21].

En résumé, un dispositif RABBIT standard fait intervenir deux gaz (qu'il ne faut pas confondre !) : (i) le gaz de génération, dont l'empreinte se retrouve dans les propriétés du rayonnement XUV émis par GHOE et *in fine* dans la contribution $\Delta\phi_{2q}$ à la phase RABBIT (équation 3.51), et (ii) le gaz de détection, qui apporte la contribution $\Delta\theta_{2q}$ à cette même phase. Nous ne nous étendrons pas plus ici sur les utilisations initiales de la méthode, consistant à caractériser le rayonnement GHOE pour des applications très variées par l'analyse des contributions $\Delta\phi_{2q}$. Nous nous intéressons maintenant à ses détournements récents pour l'étude des dynamiques d'ionisation. La grandeur analysée est la phase RABBIT $\Delta\vartheta_{2q}$ (ou $\Delta\bar{\vartheta}_{2q}$) intégrant les contributions des harmoniques *et* de l'opérateur transition.

RABBIT revisité (×2)

Une des premières études utilisant le RABBIT pour explorer les dynamiques d'ionisation a été réalisée en 2010 dans le groupe de Anne L'Huillier, à Lund [146]. Un gaz d'He y est soumis à du rayonnement généré dans Ar, avec un laser IR d'énergie accordable sur un peu plus de 10 meV autour de 1.54 eV. En variant ainsi l'énergie du fondamental $\hbar\omega_L$, on permet à l'harmonique H₁₅ de scanner l'état excité He(1s3p) sur environ 200 meV. Ceci se traduit par un saut de $\sim 0.5\pi$ rad de la phase RABBIT $\Delta\bar{\theta}_{16}$. Bien que l'interprétation dans le domaine temporel n'ait pas été développée dans cette étude, il s'agit là d'une signature nette du rôle de la résonance intermédiaire sur la dynamique de transition. Deux autres études ont été menées parallèlement, où il est fait référence explicitement à des “temps d'ionisation” dans des expériences RABBIT pour la première fois, et pour lesquelles notre groupe a apporté un support théorique.

Retards de diffusion dans l'Ar

L'une d'elles, réalisée dans la même équipe à Lund, utilise des harmoniques générées avec un laser de longueur d'onde fondamentale fixe (800 nm), et l'Ar comme gaz de détection. Les seuils d'ionisation 3s et 3p y sont bien séparés ($\varepsilon_{3p} - \varepsilon_{3s} \simeq 13.5$ eV), et tous les deux atteints avec les harmoniques d'ordres supérieurs à 21. En comparant les phases RABBIT associées à chacune des voies, on s'affranchit de la contribution commune $\Delta\phi_{2q}$ des harmoniques et on accède directement à la *différence des différences*

de phases atomiques

$$\Delta\bar{\vartheta}_{2q}(3p) - \Delta\bar{\vartheta}_{2q}(3s) = \Delta\theta_{2q}(3p) - \Delta\theta_{2q}(3s). \quad (3.53)$$

L'analyse présentée dans cette étude consiste en outre à remonter aux dynamiques de *diffusion* dans le continuum à partir de ces phases, par le biais d'un développement analytique supplémentaire. Il est effectivement montré dans cet article que la contribution $\Delta\theta_{2q}$ pour un pic satellite donné peut être reliée aux phases de diffusion “courte portée” $\eta_{2q\pm 1}$ du continuum atteint transitoirement par les deux harmoniques adjacentes,

$$\Delta\theta_{2q} = \eta_{2q-1} - \eta_{2q+1} + \phi_{cc} \quad (3.54)$$

où ϕ_{cc} est une correction universelle analytique, tenant compte du couplage des états du continuum par le photon IR *via* la queue coulombienne asymptotique du potentiel ionique. Le raisonnement aboutissant à la relation 3.54 a été publié pour la première fois dans l'article [17], et détaillé dans les travaux théoriques menés par Marcus Dahlström [28, 99, 100]. En considérant que le continuum est suffisamment lisse pour que la phase de diffusion évolue linéairement entre deux pics harmoniques consécutifs, la phase atomique $\Delta\theta_{2q}$ contribuant à la phase RABBIT mesurée donne une évaluation en “différences finies” des retards de diffusion τ_{2q} à l'énergie E_{2q} du pic satellite,

$$\frac{\Delta\theta_{2q}}{2\omega_L} = \frac{\eta_{2q-1} - \eta_{2q+1}}{2\omega_L} - \frac{\phi_{cc}}{2\omega_L} \quad (3.55)$$

$$\simeq \tau_{2q} - \frac{\phi_{cc}}{2\omega_L} \quad (3.56)$$

où

$$\tau_{2q} = \left. \frac{\partial\eta}{\partial E} \right|_{E_{2q}} \quad (3.57)$$

est le retard de diffusion qui caractérise la dynamique d'une ionisation *virtuelle* à 1 photon aboutissant au pic satellite SB_{2q} . Les mesures expérimentales effectuées dans l'Ar indiquent des différences de retards entre les deux voies d'ionisation $\tau_{2q}(3p) - \tau_{2q}(3s)$ inférieures à 100 as pour les pics satellites 22 à 26, c'est-à-dire des énergies de photoélectrons E d'environ 5 à 10 eV¹⁴. Ces valeurs très faibles sont typiques des retards de diffusion dans les continua lisses (voir par exemples les simulations reportées en figure 3.4 (a)). On notera toutefois un accord au mieux qualitatif avec les résultats théoriques, la façon correcte de calculer finement les phases du continuum dans ce système polyélectronique étant encore débattue [147, 148].

14. L'ionisation de l'électron $3p$ aboutit à une superposition d'ondes s et d : le retard de diffusion mesuré à partir de spectres RABBIT intégrés angulairement est une “moyenne” des retards propres à chaque onde partielle.

Retards de transition dans N₂

L'autre expérience a été menée lors d'une collaboration entre le CEA Saclay et le CELIA de Bordeaux, dans le cadre de la thèse de Stefan Haessler. Dans cette étude, des harmoniques générées dans l'Ar avec un laser d'énergie fondamentale fixe $\hbar\omega_L = 1.565$ eV servent à ioniser des molécules de N₂ *via* deux voies électroniques différentes, *X* et *A*, laissant l'ion N₂⁺ dans son état électronique fondamental et premier état excité respectivement. La séparation des deux voies électroniques dans les spectres de photoélectrons est particulièrement délicate : celles-ci étant séparées de 1.1 eV (proche de $\hbar\omega_L$), les pics harmoniques de l'une se superposent aux pics satellites de l'autre. Néanmoins, une analyse poussée combinée à un dispositif expérimental suffisamment résolu en énergie a permis de distinguer les différentes voies *vibroniques*, c'est-à-dire de résoudre les états *électronique* (*X* ou *A*) et *vibrationnel* (principalement $v' = 0, 1, 2$) de l'ion associés aux photoélectrons détectés. L'étude s'est focalisée sur l'analyse des pics satellites SB₁₂ à SB₁₈ dans les voies (*X*, v') et (*A*, v'), et plus particulièrement sur les valeurs inhabituelles des phases RABBIT associées aux pics SB₁₂ dans les voies (*X*, v') (les données expérimentales sont reportées en figure 4.3). Ces dernières ont été attribuées à la présence d'un état autoionisant à proximité du niveau atteint par la 11^e harmonique dans ces voies ($11 \times \omega_L = 17.22$ eV)¹⁵.

Les résultats expérimentaux, le rôle de la résonance autoionisante dans les voies (*X*, v') et une ébauche d'interprétation en terme de dynamique élaborée au LCPMR ont fait l'objet de l'article [13]. Nous avons ensuite proposé une extension de ces premiers travaux permettant effectivement d'interpréter les phases RABBIT directement en terme de *retards de transition*, nécessitant des mesures RABBIT à plusieurs fréquences laser [16]. L'interprétation proposée repose sur une analyse directe des phases RABBIT en terme de retards de groupes, donnant accès aux différences de retard de transition entre les deux chemins aboutissant à chaque pic satellite. Le chapitre 4 est consacré à cette étude théorique.

Ci-dessous, nous illustrons le principe de la méthode RABBIT en 3.5.2, et son exploitation pour remonter aux dynamiques d'ionisation en 3.5.3, à l'aide de simulations sur les systèmes modèles 1D utilisés précédemment.

3.5.2 Simulations numériques du RABBIT

Nous présentons ici les résultats de simulations, effectuées sur les atomes modèles A, B et C, illustrant le principe de la méthode RABBIT. Ces simulations ne tiennent pas compte des limitations inhérentes aux conditions expérimentales, telles que la caractérisation incomplète des impulsions ionisantes, les problèmes de stabilité d'une mesure

15. Il s'agit d'un état appartenant à la série de Rydberg convergeant vers l'état *B* de N₂⁺ (où le photoélectron provient de l'orbitale HOMO-2). Il se couple par auto-ionisation à la voie *X* principalement.

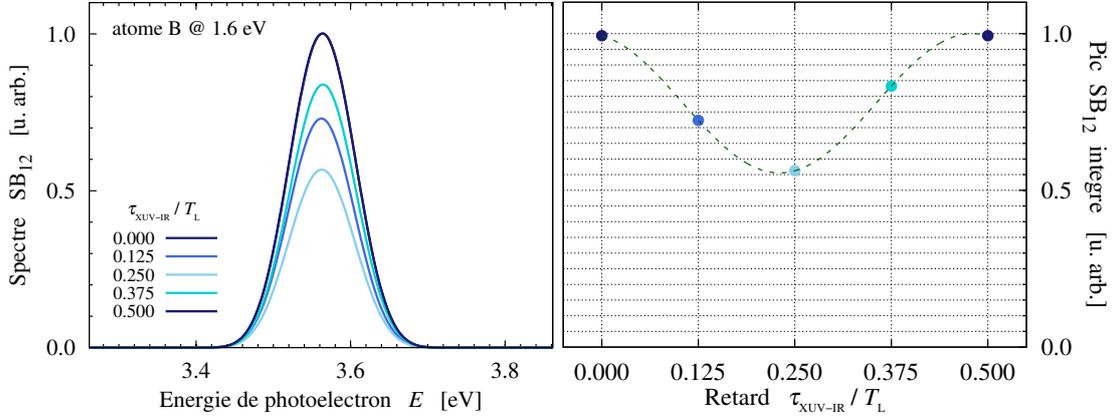


FIGURE 3.11 – (a) Pic satellite SB_{12} provenant de l’ionisation 3 couleurs (H_{11} , H_{13} et IR, $\hbar\omega_L = 1.60$ eV) de l’atome B pour différentes valeurs de retard τ_{XUV-IR} comprises entre 0 et $0.5 T_L$. (b) Intensité du pic SB_{12} intégré en fonction du retard τ_{XUV-IR} (cercles bleus). L’ajustement de ces données par la fonction générique 3.58 (tirets verts) donne une mesure de la phase RABBIT $\Delta\bar{\vartheta}_{12} = 0.08\pi$ rad.

à l’autre ou la résolution limitée des détecteur¹⁶. Il s’agit donc de simulations d’un RABBIT “idéal”, montrant ce à quoi la technique permet *au mieux* d’accéder.

Nous détaillons les simulations effectuées sur l’atome B initialement dans son état fondamental, avec une énergie de photon laser fondamentale $\hbar\omega_L = 1.60$ eV. Cette dernière a été choisie pour que H_{11} atteigne la résonance impaire à 1.86 eV déjà sondée dans les études reportées précédemment. Nous avons considéré le pic satellite SB_{12} issu des chemins $H_{11} + IR$ et $H_{13} - IR$, pour lequel nous avons d’une part calculé les phases par la théorie des perturbations au second ordre (voir 3.4.1), et d’autre part simulé une procédure RABBIT par des calculs dépendant du temps.

Les impulsions ont été définies dans le domaine temporel suivant l’équation 3.5, avec trois “couleurs” ($A_i \neq 0$ et $\omega_i = i \times \omega_L$ pour $i = 1, 11$ et 13). Nous avons arbitrairement fixé toutes les CEP $\tilde{\phi}_i$ à zéro, centré les impulsions XUV à l’origine des temps ($\tau_{11} = \tau_{13} = 0$), et conféré au centre de l’impulsion IR (τ_1) le rôle de retard ajustable τ_{XUV-IR} . Les amplitudes des champs ont été maintenues suffisamment faibles pour pouvoir négliger tous les processus à plus de 2 photons.

La figure 3.11 (a) montre les spectres de photoélectrons centrés sur le pic SB_{12} obtenus dans les simulations dépendant du temps pour 5 retards τ_{XUV-IR} compris entre 0 et $0.5 \times T_L$: on y voit clairement l’amplitude du pic osciller. L’intensité du pic *intégré* est reportée en figure 3.11 (b) en fonction de τ_{XUV-IR} . La phase RABBIT $\Delta\bar{\vartheta}_{12}$ caractérisant

16. Une comparaison quantitative avec l’expérience nécessite de tenir compte de ces limitations tant les résultats y sont sensibles – en plus d’effectuer les calculs sur des modèles “exacts” ou presque. C’est l’approche adoptée dans le groupe de Fernando Martín [136], ne nécessitant pas moins qu’une chapelle (!) pour maintenir à température raisonnable les stations de calcul intensif sollicitées.

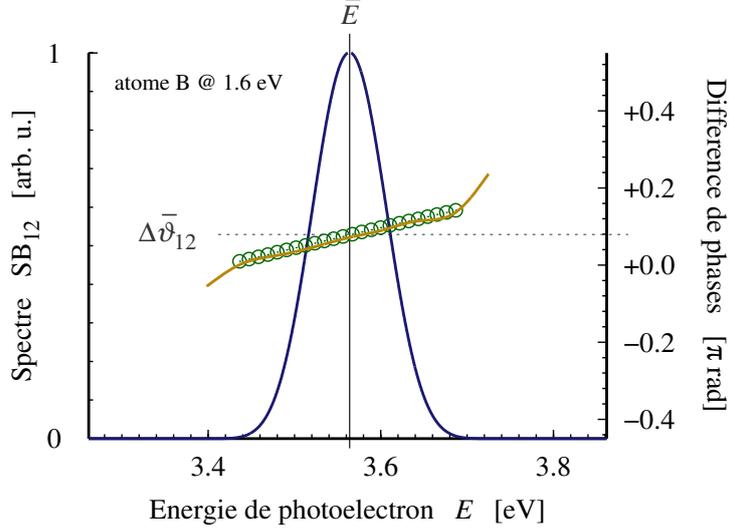


FIGURE 3.12 – Pic satellite SB_{12} provenant de l’ionisation 3 couleurs (H_{11} , H_{13} et IR, $\hbar\omega_L = 1.60$ eV, $\tau_{\text{XUV-IR}} = 0$) de l’atome B : spectre de photoélectrons (courbe bleue) ; différence de phase de transition $\Delta\Theta_{12} = \Theta_{11} - \Theta_{13}$ calculée par la théorie des perturbation au second ordre (courbe jaune) ; phases RABBIT $\Delta\vartheta_{12}$ obtenues par simulations dépendant du temps (cercles verts). \bar{E} désigne l’énergie moyenne de photoélectron dans le pic satellite, $\Delta\bar{\vartheta}_{12}$ désigne la phase RABBIT obtenue à partir du pic SB_{12} intégré.

ces oscillations, évaluée en ajustant la fonction générique

$$g(\tau_{\text{XUV-IR}}) = A + B \times \cos(2\omega_L \tau_{\text{XUV-IR}} + \Delta\bar{\vartheta}_{2q}) \quad (3.58)$$

à ces données, est de 0.08π rad. Nous avons par ailleurs appliqué la procédure d’ajustement RABBIT pour chaque énergie de photoélectron E à l’intérieur du pic. Les phases RABBIT $\Delta\vartheta_{12}$ résolues spectralement sont reportées en figure 3.12 (cercles verts), ainsi que spectre de photoélectrons du pic ($\tau_{\text{XUV-IR}} = 0$). Nous voyons que la phase RABBIT $\Delta\vartheta_{12}$ n’est pas constante : elle varie d’environ 0.1π rad, quasi linéairement sur la largeur du pic. On trouve que phase du pic intégré, $\Delta\bar{\vartheta}$ (pointillés horizontaux) est en partie représentative du paquet d’ondes, puisqu’elle est égale à la phase $\Delta\vartheta$ évaluée à l’énergie moyenne du photoélectron \bar{E} .

Nous avons d’autre part calculé les phases Θ_{11} et Θ_{13} associées aux deux chemins aboutissant à SB_{12} (avec $\tau_{\text{XUV-IR}} = 0$) pour chaque énergie E , par la théorie des perturbations. Leur différence $\Theta_{11} - \Theta_{13} = \vartheta_{11} - \vartheta_{13}$ est reportée sur la figure 3.12 (courbe pointillée jaune) en fonction de E : elle est rigoureusement égale à la phase RABBIT $\Delta\vartheta_{12}$, sur toute la largeur du pic. Nous avons répété les simulations pour une série d’énergies laser $\hbar\omega_L$ comprises entre 1.50 eV et 1.65 eV. La figure montre les phases RABBIT $\Delta\vartheta_{12}$ (cercles rouges) et les différences de phases $\Delta\Theta_{11} - \Delta\Theta_{13}$ (croix jaunes) du calcul perturbatif, évaluées à l’énergie moyenne de photoélectron \bar{E} pour chaque

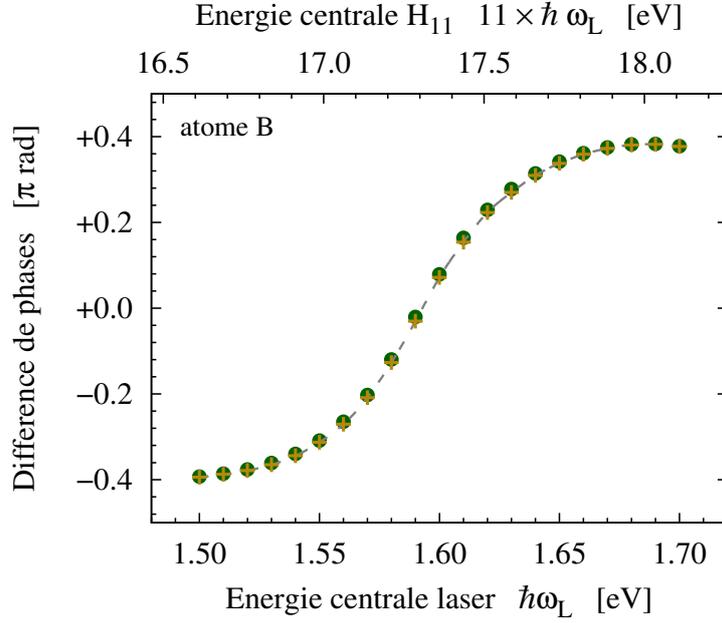


FIGURE 3.13 – Différence de phases associée au pic SB_{12} dans l’ionisation 3 couleurs (H_{11} , H_{13} et IR) de l’atome B, en fonction de l’énergie $\hbar\omega_L$ du photon IR fondamental : phases RABBIT $\Delta\vartheta_{12}$ du pic intégré (cercles verts pleins) ; différence de phase $\Delta\Theta_{12} = \Theta_{11} - \Theta_{13}$ évaluée à l’énergie moyenne \bar{E} de chaque pic par la théorie des perturbations (croix jaunes).

fréquence laser simulée. L’accord est parfait sur toute la gamme d’énergie considérée. Les conclusions sont les mêmes pour les simulations effectuées avec l’atome C présentant une résonance fine (résultats non présentés).

Ces résultats mettent en évidence le lien direct entre phase de transition et phase RABBIT mesurable¹⁷. Nous avons auparavant vu, en section 3.4, le lien entre phase de transition et dynamique d’ionisation à 2 photons. Ci-dessous, nous combinons les conclusions de ces deux études et clarifions le lien entre phase RABBIT, qui est mesurable expérimentalement, et dynamique de transition.

3.5.3 RABBIT et dynamique de transition

La validation des retards de groupe $\partial\Theta/\partial E$ pour caractériser la dynamique de transition d’une part (section 3.4), et le lien entre phase de transition Θ et phase RABBIT $\Delta\vartheta$ d’autre part (ci-dessus), suggèrent de comparer le retard de groupe associé à $\Delta\vartheta$ à

17. Les simulations effectuées avec les atomes modèles A (continuum lisse) et C (résonance fine) amènent aux mêmes conclusions (résultats non présentés).

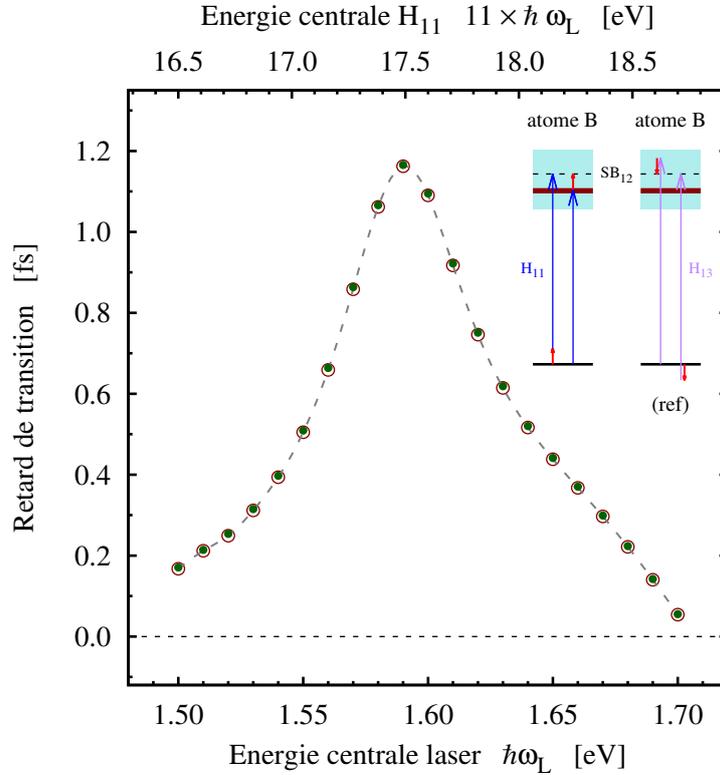


FIGURE 3.14 – Retard de transition à 2 photons $H_{11}+IR$ de l'atome B avec la transition $H_{13}-IR$ comme référence, en fonction de l'énergie centrale du laser IR : différences de temps de vol ΔToF_{12} (cercles rouges vides) et retards de groupes τ_{12} évalués par RABBIT (cercles verts pleins).

la dynamique révélée par analyse des paquets d'ondes électroniques dans le domaine temporel.

Nous avons donc simulé l'ionisation de l'atome B dans les mêmes conditions que pour l'étude précédente, mais en séparant les deux chemins aboutissant à SB_{12} : une première série de simulations a été effectuée en présence de l'IR et de H_{11} uniquement, une deuxième en présence de l'IR et de H_{13} uniquement. Dans chacun des cas, nous avons caractérisé la dynamique d'ionisation par l'analyse de flux déjà utilisée en 3.3 et 3.4, procurant des temps de vols numériques ToF_{11} et ToF_{13} respectivement. Ces calculs permettent d'évaluer la différence de retard de transition *via* les deux chemins comme :

$$\Delta ToF_{12} = ToF_{11} - ToF_{13}. \quad (3.59)$$

Les résultats sont présentés en figure 3.14 (cercles vides rouges), en fonction de l'énergie du fondamental $\hbar\omega_L$. L'augmentation de ΔToF_{12} autour de l'énergie centrale $\hbar\omega_L = (E_r - E_0)/11 = 1.59$ eV reflète le retard induit par la résonance transitoire dans

le chemin impliquant H_{11} (voir figure 3.9), le chemin impliquant H_{13} *via* un continuum peu structuré jouant le rôle de référence.

Nous avons ensuite calculé les retards de groupe associés aux phases RABBIT, évalués à l'énergie moyenne de photoélectron \bar{E} pour chaque paquet d'ondes SB_{12} considéré,

$$\tau_{12} = \hbar \left. \frac{\partial \Delta\vartheta_{12}}{\partial E} \right|_{\bar{E}}. \quad (3.60)$$

Les résultats sont reportés en figure 3.14 (cercles pleins verts) : l'accord entre ΔToF_{12} et τ_{12} vient confirmer les conclusions tirées de la comparaison des temps de vols avec les retards de groupe d'une part (figure 3.9) et des phases de transition aux phases RABBIT d'autre part (figure 3.12). Nous avons effectué les mêmes simulations avec les atomes B et C (résultats non présentés), aboutissant aux mêmes conclusions (avec toujours la validité limitée du concept de retard de groupe lorsque le paquet d'ondes devient structuré, mise en évidence avec l'atome C qui présente une résonance fine).

Nous voyons ainsi le potentiel de la méthode RABBIT pour accéder aux dynamiques d'ionisation à 2 photon, dynamique que l'on peut *contrôler* en jouant sur le désaccord avec une résonance *intermédiaire* (comme déjà souligné en 3.4). Les simulations ayant été effectuées avec des paquets d'ondes relativement peu structurés, nous avons pu nous contenter des retards de groupe pour caractériser cette dynamique.

Dans le cas de paquets d'ondes trop complexes pour que leur dynamique soit caractérisé par un simple retard de groupe, on pourra remonter au profil temporel complet de formation du paquet d'ondes en exploitant les amplitudes et phases RABBIT $\Delta\vartheta_{2q}$ résolues spectralement sur la largeur des pics satellites. Une telle interprétation est en cours de réalisation, sur des mesures RABBIT résolues spectralement effectuées sur He par Lou Barreau et Vincent Gruson, en thèse dans le groupe de Pascal Salières au CEA Saclay, dans une collaboration réunissant notre groupe et l'équipe de Fernando Martin à Madrid (voir figure 3.15).

Nous présentons en chapitre 4 une étude complète simulant la photoionisation de N_2 avec une résolution vibronique, montrant dans quelle mesure les phases RABBIT des *pics intégrés*, $\Delta\vartheta_{2q}$, permettent aussi d'accéder aux dynamiques de transition au moyen d'approximations adaptées, même dans le cas de paquets d'ondes structurés.

3.6 Résumé

Ce chapitre rassemble une partie importante des travaux effectués ces dernières années dans le groupe sur le thème de la photoémission résolue en temps. Il est construit de sorte à former une introduction générale à la notion de "temps d'ionisation", articulée autour du concept de retard de groupe. Ces retards, qui sont les quantités auxquelles

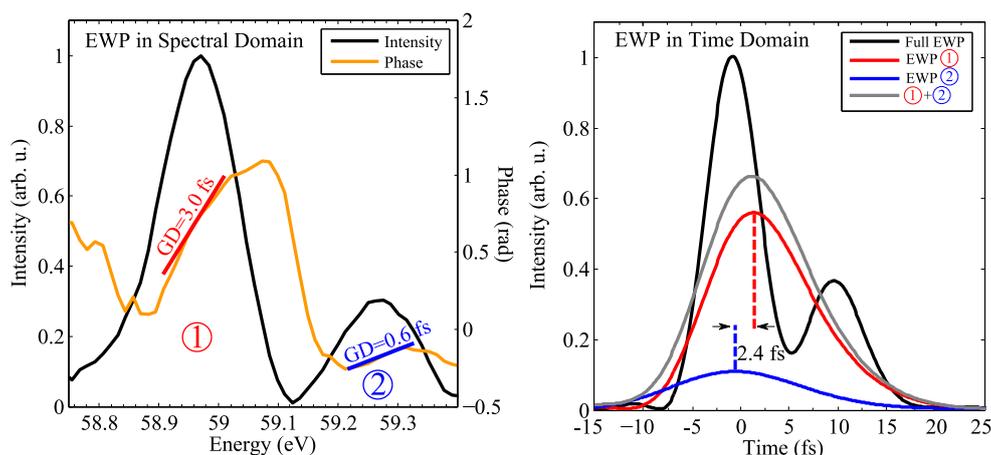


FIGURE 3.15 – Paquet d’ondes électronique produit par ionisation de $\text{He}(1s^2)$ à 2 photons $\hbar\omega_{\text{xuv}} \simeq 58 \text{ eV} + \hbar\omega_{\text{ir}} \simeq 0.95 \text{ eV}$. (a) Domaine spectral : Le paquet d’ondes (intensité en noir) est structuré par le passage transitoire *via* état l’autoionisant $\text{He}(2s2p)$ ($\hbar\omega_{\text{xuv}}$ résonant). La phase du paquet d’ondes (orange) a été déterminée par interférométrie RABBIT. (b) Domaine temporel : Le profil temporel de formation du paquet d’ondes (noir) se reconstruit par transformée de Fourier inverse du paquet d’ondes spectral. Il présente des oscillations de période $\sim 12 \text{ fs}$ traduisant la superposition cohérente des deux structures ① et ② séparées de $\sim 0.35 \text{ eV}$ dans le domaine spectral. Reconstituées séparément, ces composantes donnent les courbes rouge et bleue, séparées par un retard de $\sim 2.4 \text{ fs}$ correspondant à leur différence de retards de groupe (GD). La somme incohérente de ces deux courbes est donnée en gris. Ces mesures ont été obtenues par V. Gruson et L. Barreau lors de leurs thèses au CEA Saclay avec le support de simulations RABBIT *ab initio* effectuées par Á. Jiménez Galàn et L. Argenti dans le groupe de F. Martin à Madrid [136], et dont l’interprétation dans le domaine temporel a été proposée et validée dans notre groupe *via* des simulations sur des modèles simples [31].

les premières expériences de photémission résolues en temps font références, sont associés à la phase accumulée par le photoélectron au cours du processus. Nous avons vu dans quelle mesure ces retards permettent de caractériser la dynamique complète du processus révélée par résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Nous avons utilisé pour cela des modèles simples avec lesquels nous avons pu effectuer des simulations en grand nombre, et suffisants pour dégager les points importants.

Dynamique de diffusion

La diffusion de l'électron sous l'influence du potentiel ionique, une fois promu dans le continuum, affecte la dynamique de tout processus d'ionisation. Nous avons illustré ce point avec le cas de l'ionisation à 1 photon, pour laquelle la transition elle-même est instantanée. Nous avons introduit à cette occasion un formalisme original reposant sur la notion de "fonction d'onde sélectionnée" permettant d'interpréter sans ambiguïté ces temps, et avons souligné l'importance de préciser la *référence* lorsqu'on évoque un *retard*. Les retards de diffusion généralement évoqués sont dus à la composante courte portée du potentiel, spécifique à chaque espèce chimique – le potentiel Coulombien étant choisi comme référence longue portée universelle.

Dynamique de transition

Nous nous sommes ensuite intéressés à la dynamique de transition elle-même, illustrée par le cas de l'ionisation à 2 photons. Nous avons vu qu'une transition multiphotonique apporte une phase supplémentaire au paquet d'ondes électronique dès qu'elle transite par un ensemble d'états, continu ou discret, du système. Le retard de groupe peut être interprété comme une *durée* de transition si celle-ci est dominée par le passage *via* un état transitoire de durée de vie suffisante.

Mesures des retards

Les échelles de temps considérées étant trop courtes pour résoudre les dynamiques d'ionisation directement dans le domaine temporel, les dispositifs expérimentaux envisagés jusqu'à présent pour accéder aux temps d'ionisation passent par des mesures interférométriques de *phases*, à partir desquelles on remonte aux retards de groupe. Nous avons ainsi vu comment la méthode RABBIT, initialement conçue pour caractériser les trains d'impulsions attoseconde de lumière XUV produite par GHOE, pouvait être re-interprétée comme un dispositif pompe-sonde donnant accès à une différence de retards entre deux transitions à 2 photons.

Sans entrer dans les détails, nous avons en outre mentionné que les mesures de retards de diffusion des transitions à 1 photon se faisaient jusqu'à maintenant en présence d'un champ IR d'habillage, que ce soit en régime RABBIT [17] ou en régime *streaking* [93, 94]. La principale difficulté d'interprétation de ces études réside dans la

prise en compte de la perturbation induite par le rayonnement sonde sur la dynamique de transition sondée. C'est le sujet d'un très grand nombre d'études théoriques menées depuis les publications des premières mesures, voir par exemple [16, 25, 95–98, 100, 149, 150] pour une liste loin d'être exhaustive.

Pertinence des retards de groupes

La pertinence d'un retard de groupe pour représenter une dynamique complète est en principe restreinte aux paquets d'ondes idéalement gaussiens. Il s'agit donc d'un concept à utiliser avec prudence : estimer un tel retard avec une résolution record (par exemple "attoseconde" ...) ne garantit pas d'être renseigné sur la dynamique complète du processus avec une précision du même ordre.

Les limites sont atteintes lorsque le paquet d'ondes est trop structuré, par exemple lorsqu'il se construit sur un continuum peuplé de résonances voisines, ou lorsqu'il est trop étalé. Ce dernier cas est illustré par les discussions sans cesse renouvelées portant sur la possibilité de *définir*, et par suite de mesurer, un "temps tunnel" [25, 151, 152].

Pour dire les choses simplement, plus un paquet d'ondes est porteur d'information, moins sa dynamique est à même d'être convenablement décrite par un simple retard de groupe. Notre équipe est actuellement impliquée dans la caractérisation de paquets d'ondes électroniques structurés obtenus par photoionisation XUV + IR de He *via* l'état autoionisant $2s2p$. En combinant nos "expériences numériques" sur des modèles simples et les simulations réalisées sur un modèle réaliste par Luca Argenti et Álvaro Jiménez-Galán dans l'équipe de Fernando Martín, nous interprétons les phases RABBIT obtenues avec une résolution spectrale sans précédent par Lou Barreau et Vincent Gruson, en thèse au CEA Saclay, pour remonter aux profils temporels complets des paquets d'ondes. L'utilisation d'une source laser accordable permet en outre d'envisager un *contrôle cohérent* de ces dynamiques "mesurables" d'ionisation résonante à 2 photons .

Chapitre 4

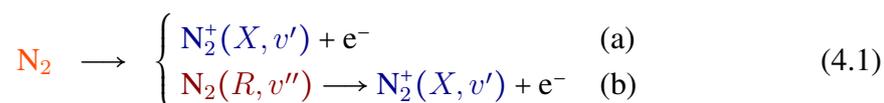
Dynamique d'ionisation dans la molécule de N_2

Je présente ici les travaux réalisés dans la foulée de la première expérience de “RABBIT moléculaire” effectuée dans N_2 [13] (voir page 90), alors que la notion de “temps d’ionisation” commençait tout juste à être évoquée. Cette étude théorique est antérieure aux simulations présentées dans le chapitre précédent. Ses objectifs initiaux étaient principalement : (i) clarifier l’influence d’une résonance intermédiaire sur les phases RABBIT moléculaires résolues vibroniquement, (ii) établir un premier lien entre phase RABBIT et dynamique d’ionisation. Nous avons pour cela développé et utilisé un système modèle le plus simple possible reproduisant les caractéristiques essentielles de la molécule N_2 dans ce contexte.

Une particularité de cette étude, par rapport aux simulations présentées en 3.5.2, est qu’elle suppose que seules les phases RABBIT $\bar{\nu}_{12}$ des pics satellites SB_{12} *intégrés* sont accessibles. Nous allons voir dans quelle mesure ces phases, et leurs variations vis-à-vis de la fréquence du laser fondamental, permettent de remonter aux dynamiques d’ionisation dans une interprétation reposant sur des approximations justifiées dans le cas de transitions à 2 photons résonantes (voir 3.4.1).

4.1 Molécule modèle

Nous avons conçu notre molécule modèle de sorte à pouvoir tenir compte des voies d’ionisation sondées dans l’expérience, à savoir :



où N_2 est initialement dans l’état vibronique fondamental. Les transitions laissent l’ion dans son état électronique fondamental (X) ou premier excité (A). Le système est par

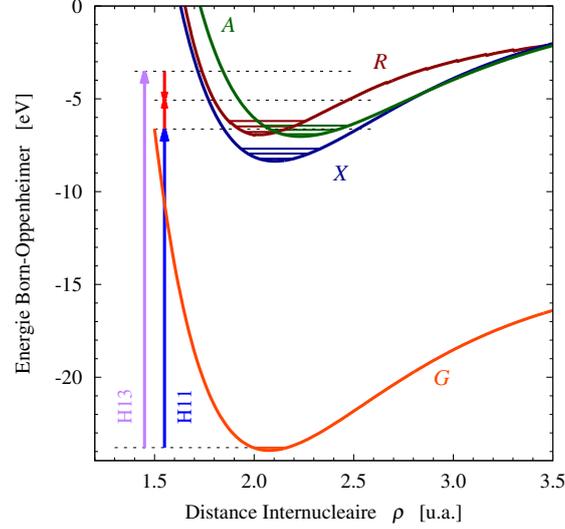


FIGURE 4.1 – Courbes d'énergie électronique de N₂ et N₂⁺ reproduites dans notre modèle vibronique 1D ⊗ 1D : état fondamental (*G*) et état autoionisant (*R*, voir texte) du neutre ; état fondamental (*X*) et premier excité (*A*) de l'ion. L'état *R* est principalement couplé avec la voie d'ionisation *X*. Pour chaque courbe, les premiers niveaux vibrationnels sont indiqués. Les expériences et simulations RABBIT ont consisté à ioniser deux harmoniques (H₁₁ et H₁₃) et le fondamental d'un laser IR d'énergie $\hbar\omega_L \simeq 1.56$ eV. La transition avec 1 photon H₁₁ atteint la proximité des états vibrationnels $v'' = 0, 1$ de la résonance *R*.

ailleurs susceptible d'atteindre efficacement un état résonant du neutre (*R*) avec la 11^e harmonique du laser considéré [équation bilan 4.1 (b)]. Il s'agit d'un état de la série de Rydberg convergeant vers l'état de Hopfield $B^2\Sigma_u^+(3d\sigma_g)^1\Sigma_u^+$ [153]. La durée de vie de cette résonance a été estimée à ≈ 60 fs à partir de la largeur du pic correspondant dans le spectre de photoémission publié en [153]. Les courbes d'énergie moléculaires associées à ces états électroniques sont présentées en figure 4.1.

4.1.1 Hamiltonien

Le modèle utilisé, développé pour l'occasion, est un système 1D ⊗ 1D représentant le "cœur ionique" N₂⁺ dans un état électronique donné (dont la distance internucléaire ρ constitue la première coordonnée) interagissant avec un unique électron actif (dont la position x constitue la seconde coordonnée). L'hamiltonien vibronique complet de ce modèle s'écrit :

$$\hat{H}_0 = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + V_{\text{ion}}(\rho)}_{\hat{H}_{\text{ion}}} + \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(\rho, x)}_{\hat{H}_e} \quad (4.3)$$

où μ est la masse nucléaire réduite (7 u), $V_{\text{ion}}(\rho)$ représente l'énergie potentielle interatomique dans l'ion, m_e est la masse de l'électron et $V(\rho, x)$ représente l'énergie d'interaction entre l'électron actif et le cœur ionique.

4.1.2 Optimisation des potentiels modèles

L'approximation de Born-Oppenheimer est tout à fait adaptée pour décrire la structure de N_2 , aux moins dans les états considérés. Nous nous sommes donc placés dans ce cadre pour optimiser les potentiels.

Pour chacune des voies, le potentiel $V_{\text{ion}}(\rho)$ correspond directement à la courbe d'énergie moléculaire de N_2^+ dans l'état électronique final : fondamental pour la voie X (en bleu sur la figure 4.1), premier excité pour la voie A (en vert). L'état du cœur ionique étant ainsi "figé", nous avons défini deux hamiltoniens – un par voie électronique – utilisés dans des simulations indépendantes. Le découplage des voies électroniques est justifié dans la "vraie" molécule par des arguments de symétrie : l'ionisation laisse l'ion N_2^+ dans un état Σ pour la voie X , dans un état Π pour la voie A .

Le potentiel $V(x, \rho)$ a quant-à-lui été ajusté dans chaque voie de sorte que l'énergie électronique fondamentale à chaque distance ρ reproduise celle de N_2 (orange). Nous avons utilisé des potentiels de type Coulomb régularisé (voir équation 3.2) dont le paramètre d'écrantage a dépend de ρ . Pour la voie X , nous avons en outre ajouté des barrières (comme pour les "atomes" B et C présentés en section 3.2.1, voir figure 3.1), ajustées à chaque ρ de sorte à induire une résonance de forme au dessus du seuil d'ionisation, dont l'énergie et la largeur reproduisent celles de l'état autoionisant sondé dans l'expérience¹.

4.1.3 Structure et dynamique

Bien que l'optimisation des potentiels et la terminologie employée fassent référence directe à l'approximation de Born-Oppenheimer, la structure et les dynamiques *vibroniques* complètes de la molécule ont été simulées, afin d'aboutir à des interprétations les plus rigoureuses possibles. Dans ce cadre général, on dénotera les états vibroniques en indiquant les états électroniques et vibrationnels de leur composante principale (Born-Oppenheimer) : $|G, 0\rangle$ pour l'état vibronique fondamental et $|R, v''\rangle$ pour les états de la résonance électronique de N_2 , $|X, v'\rangle$ et $|A, v'\rangle$ pour les états de l'ion dans les deux voies électroniques considérées. Chaque énergie vibrationnelle de chaque courbe présentée en figure 4.1 (traits horizontaux) correspond à un tel état du

1. Nous avons modélisé cet état par une résonance de forme puisqu'un modèle à 1 électron actif ne peut par essence pas contenir d'état autoionisant. Ce choix s'est avéré suffisant pour l'interprétation qualitative des résultats expérimentaux, rendant inutile le recours à un modèle avec un électron actif supplémentaire ($1\text{D} \otimes 1\text{D} \otimes 1\text{D}$) dont le développement et l'utilisation auraient été notablement plus lourds.

spectre vibronique complet de la molécule. Suivant le contexte, le terme “voie” sera utilisé indifféremment pour désigner une voie vibronique complète ou une voie électronique (*ie* sans distinction de l'état vibrationnel final).

Les dynamiques de notre molécule modèle en interaction avec du rayonnement ont été simulées par une résolution numériquement exacte de l'équation de Schrödinger dépendant du temps,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, \rho, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(x, \rho, t) \quad (4.4)$$

L'algorithme original utilisé, détaillé en annexe C, repose sur une représentation de la fonction d'onde totale sur la base des états vibrationnels de l'ion $\chi_{v'}(\rho)$ (fonctions propres de \hat{H}_{ion}),

$$\psi(x, \rho, t) = \sum_{v'} f_{v'}(x, t) \chi_{v'}(\rho). \quad (4.5)$$

Les observables résolues vibroniquement considérées dans la suite s'obtiennent par analyse des paquets d'ondes électroniques $f_{v'}(x, t)$ introduits dans ce développement pour chaque état vibrationnel v' de l'ion.

4.2 Analyse RABBIT

Nous avons d'une part calculé des spectres de photoélectrons obtenus en présence d'un peigne d'harmoniques impaires et de la fréquence IR fondamentale, afin de simuler les phases RABBIT obtenues dans les deux voies électroniques. Dans toutes ces simulations, nous avons fixé la CEP des champs XUV et IR à zéro (voir équation 3.5). Nous rappelons enfin qu'une phase RABBIT $\Delta \bar{\nu}_{2q}$ est une mesure de la différence de phase des amplitudes des deux transitions aboutissant au pic SB_{2q} *intégré* – seule phase supposée accessible dans cette étude.

Nous avons d'autre part caractérisé la dynamique “exacte” d'ionisation à 2 photons par le biais de temps de vol numériques, selon une procédure identique à celle des simulations 1D présentées précédemment. Ci-dessous, nous illustrons la démarche suivie pour calculer les phases RABBIT pour une fréquence laser fondamentale donnée, puis nous montrons dans quelle mesure les variations de ces phases permettent d'accéder aux dynamiques d'ionisation.

4.2.1 Spectres de photoélectrons

Les spectres de photoélectrons sont calculés par transformée de Fourier de chaque paquet d'onde vibronique dont on a retiré les composantes liées, après avoir propagé suffisamment longtemps (de sorte à pouvoir considérer le photoélectron comme libre).

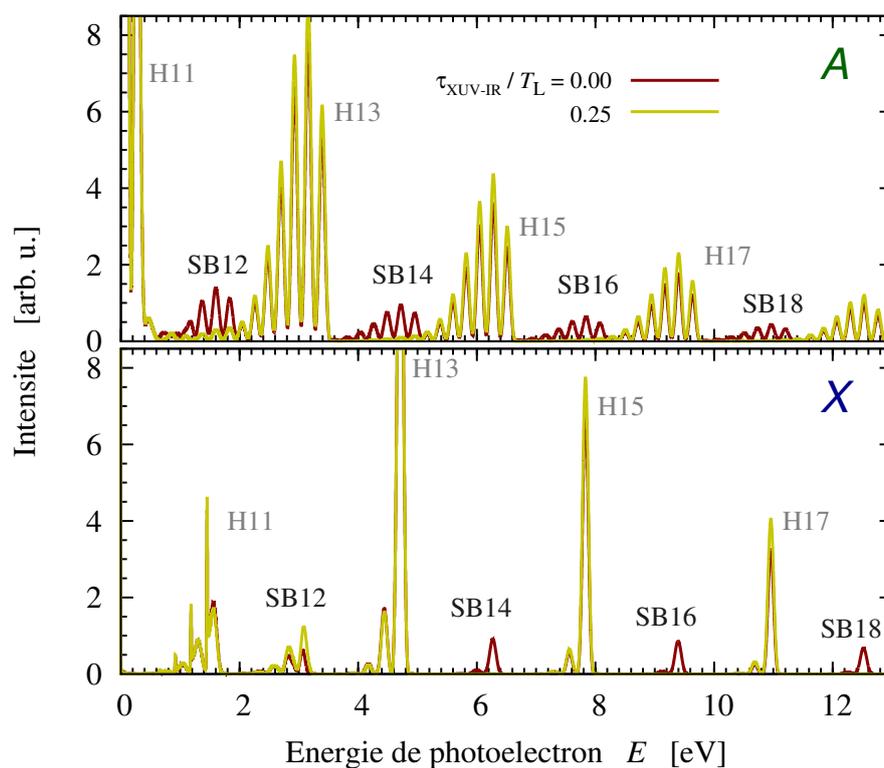


FIGURE 4.2 – Spectre de photoélectrons obtenus par ionisation de la molécule N_2 modèle par des impulsions constituées des harmoniques H_{11} à H_{19} et du fondamental d’un laser centré à $\hbar\omega_L = 1.565$ eV, pour deux retards τ_{XUV-IR} (0 en rouge, $0.25 \times T_L$ en jaune) et deux voies d’ionisation électroniques (X en bas, A en haut). Chaque bande harmonique $H_{2q\pm 1}$ et satellite SB_{2q} présente une série de pics reflétant la structure vibrationnelle finale de l’ion selon la loi de conservation 4.6. Les bandes satellites évoluent à peu près en phase vis-à-vis de τ_{XUV-IR} , à l’exception de SB_{12} dans la voie X .

La figure 4.2 montre les spectres obtenus après ionisation de la molécule par les harmoniques H₁₁ à H₁₉ et le fondamental d'un laser IR de 1.56 eV dans la voie *X* (bas) et la voie *A* (haut), pour deux retards $\tau_{\text{XUV-IR}} = 0$ et $0.25 \times T_L$ ($T_L = 2\pi/\omega_L$ est la période laser). Avec cette fréquence proche de celle utilisée dans l'expérience, le système atteint la résonance dans la voie *X* par absorption de H₁₁ ($11 \times \hbar\omega_L = 17.16$ eV).

Les spectres sont beaucoup plus structurés que pour le RABBIT "atomique", puisque chaque bande harmonique et chaque bande satellite est constituée d'une série de pics traduisant la structure vibrationnelle de l'ion. L'énergie E d'un photoélectron vérifie effectivement ici la loi de conservation :

$$E = E_0 + E_{\text{ph}} - E_{v'}^{X/A} \quad (4.6)$$

où E_0 est l'énergie de l'état initial (fondamental vibronique du neutre), E_{ph} est l'énergie apportée par le ou les photons ($\hbar\omega_{2q+1}$ pour les pics harmoniques, $\hbar\omega_{2q}$ pour les pics satellites), et $E_{v'}^{X/A}$ l'énergie vibronique finale de l'ion laissé par le photoélectron, dépendant de son état électronique (*X* ou *A*) et de son état vibrationnel (v'). La structure discrète des bandes de photoélectrons résulte ainsi de la discrétisation de l'énergie $E_{v'}^{X/A}$ de l'ion (que l'on ne considère ici que dans des voies non dissociatives)². Dans la suite, nous analysons ces spectres pic par pic, c'est-à-dire avec une résolution vibronique. Il faut bien garder en tête que v' désigne, tout au long de cette étude, l'état vibrationnel final de l'ion laissé par chaque photoélectron détecté, v'' désignant l'état vibrationnel de la résonance éventuellement atteinte par H₁₁ dans la voie *X*.

On voit en figure 4.2 que la hauteur des pics satellites dépend nettement du retard $\tau_{\text{XUV-IR}}$, en conséquence des interférences entre les deux chemins y aboutissant. Les deux valeurs de $\tau_{\text{XUV-IR}}$ considérées sur cette figure suffisent à montrer que les pics satellites oscillent tous à peu près en phase (les interférences étant globalement destructives pour $\tau_{\text{XUV-IR}} = 0.25 \times T_L$), à l'exception des pics SB₁₂ dans la voie *X* (d'intensités maximales pour $\tau_{\text{XUV-IR}} = 0.25 \times T_L$). Nous avons caractérisé plus précisément ce comportement en évaluant les phases des oscillations de ces pics en fonction de $\tau_{\text{XUV-IR}}$, à comparer aux phases RABBIT de l'expérience [13].

4.2.2 Phases RABBIT

Nous avons poursuivi les simulations en calculant les spectres pour plusieurs valeurs de $\tau_{\text{XUV-IR}}$ comprises entre 0 et $0.5 \times T_L$. Nous avons ensuite ajusté la fonction générique

$$g(\tau_{\text{XUV-IR}}) = A + B \times \cos(2\omega_L \tau_{\text{XUV-IR}} + \Delta\bar{\vartheta}_{2q}) \quad (4.7)$$

2. Nous avons vérifié que les hauteurs relatives des pics dans chaque bande suit le profil de Franck-Condon correspondant, sauf près du seuil où il devient nécessaire de corriger ce dernier par la dépendance du dipôle de transition électronique vis-à-vis de l'énergie du photoélectron).

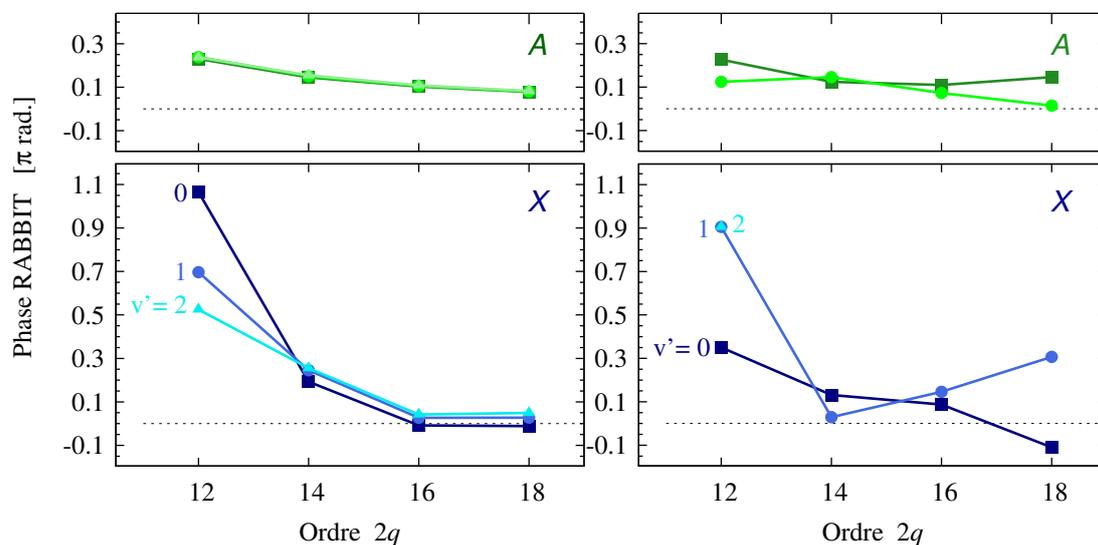


FIGURE 4.3 – Phases RABBIT $\Delta\bar{\vartheta}_{2q}$ obtenues dans N_2 avec des impulsions constituées des harmoniques H_{11} à H_{19} et du fondamental d’un laser centré à $\hbar\omega_L = 1.565$ eV, par analyse des pics de photoélectrons résolus vibroniquement (voir spectres simulés en figure 4.2) : voies électroniques X (en bas) et A (en haut) ; résultats des simulations (gauche) et expérimentaux (droite). v' désigne l’état vibrationnel final de l’ion. Ces résultats sont présentés en figure 2 de l’article [16] (convention de signe opposée).

aux hauteurs des bandes satellites SB_{2q} , *intégrées pour chaque pic associé à une voie vibronique* ($X/A, v'$) *donnée*, en fonction de τ_{XUV-IR} , de sorte à évaluer les phases RABBIT $\Delta\bar{\vartheta}_{2q}$ pour chaque voie. Les valeurs obtenues pour les mêmes voies que celles considérées dans l’expérience ($X/A, v' = 0, 1, 2$) sont reportés en figure 4.3, à gauche. Ces résultats confirment que les pics satellites oscillent tous avec des phases relativement faibles, décroissant lorsque l’ordre $2q$ de la bande satellite augmente, indifféremment de la voie vibronique considérée – à l’exception de la bande satellite SB_{12} dans la voie X . Dans cette dernière, les phases obtenues atteignent des valeurs inhabituellement élevées, jusqu’à $\approx \pi$ rad, avec une dépendance *a priori* erratique vis-à-vis de v' . Ces phases RABBIT simulées sont comparées à celles obtenues dans l’étude expérimentale initiale (même figure, à droite). Les deux séries de données – simulations et expériences – présentent un accord certes qualitatif (la dépendance en v' n’est pas respectée), mais tout à fait satisfaisant (à vrai dire inattendu) si l’on considère la simplicité du modèle employé. Ces premiers résultats permettent de confirmer l’implication de la résonance intermédiaire dans le comportement inhabituel des pics SB_{12} de la voie X .

Afin de comprendre plus en détail la façon dont cette résonance affecte les phases RABBIT, nous avons répété les simulations dans la voie X pour des énergies laser $\hbar\omega_L$ variant entre 1.53 et 1.59 eV. Sur cette gamme, l’harmonique H_{11} scanne les deux premiers états vibrationnels de la résonance, $v'' = 0$ et 1. La figure 4.4 (a) montre l’évo-

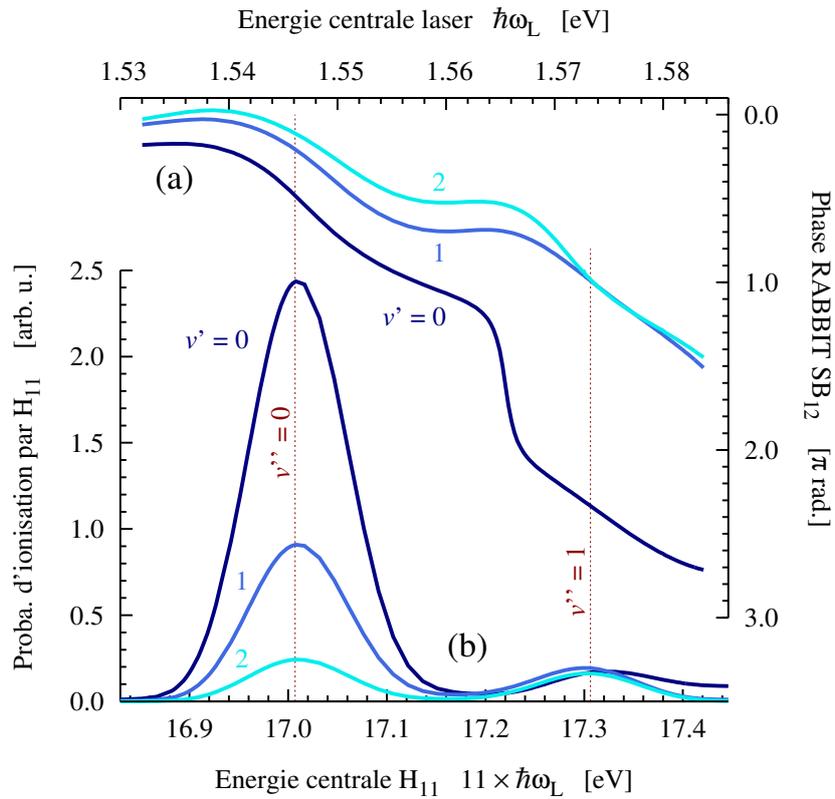


FIGURE 4.4 – (a) Phase RABBIT $\Delta\bar{\varphi}_{12}$ résolue vibrationnellement dans la voie X en fonction de l'énergie centrale $\hbar\omega_L$ du laser fondamental. (b) Probabilité d'ionisation à 1 photon par H_{11} seule, dans les mêmes voies et sur la même gamme d'énergie fondamentale. Les lignes rouges verticales indiquent les énergies pour lesquelles H_{11} atteint les deux premiers états vibrationnels $v'' = 0, 1$ de la résonance.

lution des phases RABBIT de la bande SB_{12} pour les trois états vibrationnels finaux $v' = 0, 1, 2$. Ces courbes s'analysent au regard de probabilité d'absorption de l'harmonique H_{11} *seule* dans chacune des voies, présentées juste en dessous, en figure 4.4 (b). Ces dernières courbes permettent de résoudre précisément la structure vibrationnelle de la résonance : en effet, la probabilité pour chaque voie présente deux pics, associés respectivement aux états vibrationnels résonants $v'' = 0$ et 1 respectivement³.

On remarque tout d'abord que les phases RABBIT $\Delta\bar{\vartheta}_{12}$, pour les trois v' considérés, subissent un saut de phase d'environ π à chaque fois que l'harmonique 11 traverse un état vibrationnel v'' de la résonance. Un tel comportement s'explique très bien avec la formule approchée 3.37 exprimant la phase d'une amplitude de transition à 2 photons dominée par la contribution d'une résonance intermédiaire, si l'on considère que le chemin atteignant SB_{12} via H_{13} traverse un continuum lisse.

Par ailleurs, la phase subit un saut de π brusque supplémentaire *entre les deux résonances*, à $\hbar\omega_L \simeq 1.566$ eV, uniquement pour $v' = 0$. Ce saut additionnel peut s'expliquer à nouveau par la théorie des perturbation, en utilisant la formule perturbative simplifiée 3.37 maintenant pour *deux résonance voisines*⁴. L'observation effective de ce saut intermédiaire dépend toutefois sensiblement de l'écart entre ces résonances relativement à leurs largeurs et à la largeur des impulsions lorsque celles-ci sont de durées finies, et de la contribution du continuum lisse non prise en compte dans la formule 4.9. C'est pourquoi nous ne l'observons pas pour tous les états vibrationnels finaux (en l'occurrence uniquement $v' = 0$).

En conclusion, la présence de ces sauts de π consécutifs plus ou moins lissés sur une plage d'énergie restreinte, au nombre de 2 ou 3 suivant l'état vibrationnel v' consi-

3. Nous avons vérifié numériquement que la hauteur de chaque pic, dans chaque voie d'ionisation, est proportionnelle au produit de Frank-Condon

$$P(v', v'') = |\langle \chi_{v'} | \chi_{v''}^R \rangle \langle \chi_{v''}^R | \chi_0^n \rangle|^2 \quad (4.8)$$

où $|\chi_0^n\rangle$ désigne l'état vibrationnel initial du neutre (fondamental), $|\chi_{v''}^R\rangle$ l'état vibrationnel dans l'état résonant atteint par l'électron, $|\chi_{v'}\rangle$ l'état vibrationnel final de l'ion.

4. L'amplitude de transition *via* H_{11} dominée par les contributions de deux résonances voisines $|R, 0\rangle$ et $|R, 1\rangle$ s'exprime approximativement comme

$$T_{11+1} \simeq \frac{\langle SB_{12} | \vec{\epsilon}_{IR} \cdot \hat{\mathbf{r}} | R, 0 \rangle \langle R, 0 | \vec{\epsilon}_{H11} \cdot \hat{\mathbf{r}} | G, 0 \rangle}{E_0 + 11\hbar\omega_L - E_{R,0} + i\Gamma_{R,0}} + \frac{\langle SB_{12} | \vec{\epsilon}_{IR} \cdot \hat{\mathbf{r}} | R, 1 \rangle \langle R, 1 | \vec{\epsilon}_{H11} \cdot \hat{\mathbf{r}} | G, 0 \rangle}{E_0 + 11\hbar\omega_L - E_{R,1} + i\Gamma_{R,1}}, \quad (4.9)$$

où nous avons adapté les notations de l'équation 3.37 au contexte actuel. Les états impliqués sont ici les états vibroniques complets, $|SB_{12}\rangle$ désignant de façon compacte l'état final atteint, produit de l'état $|X, v'\rangle$ de l'ion et de l'état du photoélectron détecté dans le pic SB_{12} . En faisant varier ω_L , l'amplitude subit effectivement un saut de phase d'environ π à chaque fois que H_{11} traverse une résonance ($11 \times \hbar\omega_L = E_0 - E_{R,0/1}$), lissé par la largeur de celle-ci. Un saut supplémentaire peut se manifester *entre les deux résonances* lorsque la contribution de la deuxième (dont la partie réelle du dénominateur est négative) compense celle de la première (partie réelle du dénominateur positive). Ce saut intermédiaire est toutefois susceptible d'être gommé par la contribution du continuum lisse, non prise en compte dans l'expression approchée 4.9.

déré, permet d'expliquer qualitativement les valeurs inhabituelles, réparties sur π rad, des phases RABBIT $\Delta\bar{\vartheta}_{12}$ observées expérimentalement dans la voie X . Notons enfin que les phases $\Delta\bar{\vartheta}_{12}$ de la voie X issues de nos simulations pour l'énergie de photon particulière $\hbar\omega_L = 1.573$ eV correspondent aux phases expérimentales [voir figure 4.4 (b)], pour $v' = 0, 1$ et 2 simultanément. Il s'agit là vraisemblablement d'une coïncidence : comme déjà dit, le comportement des phases entre les résonance est particulièrement sensible au profil spectral des impulsions, que nous n'avons pas cherché à reproduire dans nos calculs. Des mesures expérimentales effectuées pour différentes fréquences laser permettraient de mieux appréhender l'étendue du caractère prédictif de ces simulations.

4.2.3 Retards de transition

Les résultats précédents ont permis de valider la pertinence du modèle, et de mieux comprendre le rôle de la résonance intermédiaire sur les phases RABBIT "moléculaires" obtenues dans N₂. Nous revenons maintenant au sujet principal de l'étude, à savoir les dynamiques d'ionisation et leur mise en évidence par interférométrie. Nous nous focalisons à partir de maintenant sur les paquets d'ondes correspondant au pic satellite SB₁₂ dans les différentes voies vibroniques. Une mesure RABBIT consistant à faire interférer deux chemins à 2 photons, les phases RABBIT sont à relier aux *différences* de retards de transition associés à ces chemins.

Nous avons vu ci-dessus que le comportement des phases RABBIT simulées et expérimentales s'interprète au regard de la formule approchée 3.37 des amplitudes de transitions résonantes à 2 photons, adaptée en 4.9 à la situation présente où deux résonances voisines sont impliquées. Nous restons dans ce contexte pour interpréter les phases dans le domaines temporel, et utilisons la formule approchée 3.39 pour exprimer le retard de la transition vers SB₁₂ impliquant H₁₁ par rapport à celui de la transition impliquant H₁₃, soit

$$\tau_{12} \simeq \frac{1}{11} \frac{\partial\theta_{11}}{\partial\omega_L} - \frac{1}{13} \frac{\partial\theta_{13}}{\partial\omega_L}, \quad (4.10)$$

pour chaque voie (X, v'). Dans cette expression, $\theta_{11/13}$ représente la phase de l'élément de matrice de transition *via* chacun des chemins. Une mesure RABBIT ne donne pas accès à ces phases individuelles, mais uniquement à leur différence, $\Delta\bar{\vartheta}_{12} \simeq \theta_{11} - \theta_{13}$. Nous introduisons donc une approximation supplémentaire (consistant à poser $11 \approx 12 \approx 13$) qui permet d'évaluer le retard à partir de la phase RABBIT comme,

$$\tau_{12} \simeq \frac{1}{12} \frac{\partial\Delta\bar{\vartheta}_{12}}{\partial\omega_L}. \quad (4.11)$$

Les retards ont été ainsi évalués pour les voies ($X, v' = 0, 1, 2$), sur la gamme de fréquences laser considérée précédemment. Les résultats sont reportés en fonction de ω_L

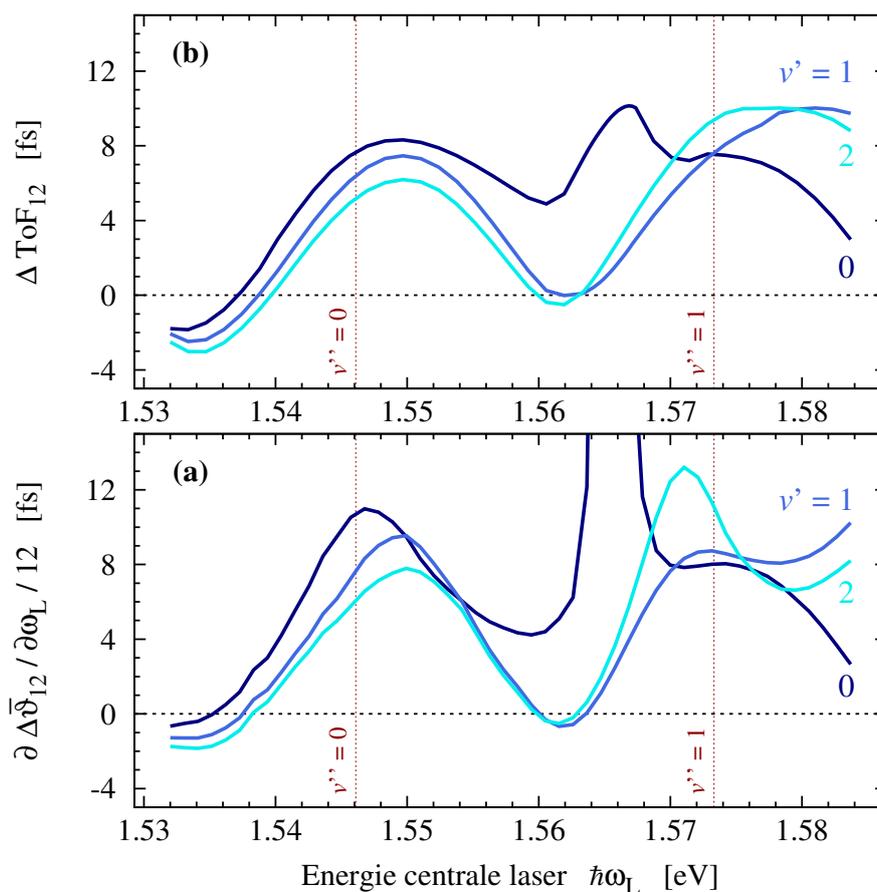


FIGURE 4.5 – Différence de retards de transition entre les deux chemins aboutissant à SB_{12} pour les trois premiers niveaux vibrationnels de la voie X , en fonction de l'énergie centrale du laser $\hbar\omega_L$. (a) : retards de groupe τ_{12} déduits des phases rabbit $\Delta\bar{\vartheta}_{12}$ selon l'équation 4.11 ; (b) : retards ΔToF_{12} évalués par “temps de vol” numériques selon l'équation 4.12. Les lignes rouges verticales indiquent les énergies pour lesquelles H_{11} atteint les deux premiers états vibrationnels $v'' = 0, 1$ de la résonance (voir figure 4.4).

en figure 4.5 (a). La transition impliquant H₁₃ *via* un continuum lisse servant de référence, les valeurs de τ_{12} obtenues sont avant tout marquées par les deux résonances vibroniques atteintes par H₁₁ aux énergies de photon IR $\hbar\omega_L = 1.546$ et 1.573 eV respectivement : les retards y atteignent une dizaine de fs, quel que soit l'état vibrationnel final de l'ion, $v' = 0, 1$ ou 2 . Entre ces deux résonances, les courbes pour $v' = 1$ et 2 redescendent vers des faibles valeurs négatives (< 1 fs en valeurs absolues) caractéristiques des transitions au travers d'un continuum lisse (voir *eg* figure 3.9(a)). La courbe pour $v' = 0$ présente cependant un comportement tout à fait différent à cet endroit : une structure supplémentaire se dessine vers $\hbar\omega_L = 1.566$ eV, atteignant une cinquantaine de fs (hors échelle, sur la figure).

Ce comportement particulier est à rapprocher du saut brutal que présente la phase $\Delta\bar{\vartheta}_{12}$ à la même fréquence laser et uniquement pour cette même voie, voir figure 4.4 (a). Nous avons précédemment attribué ce saut de phase à un minimum de l'amplitude de transition, au moyen de la formule approchée 4.9 : le comportement de τ_{12} en est la directe traduction dans le domaine temporel. Son interprétation correcte est clarifiée dans l'analyse de la dynamique "réelle" présentée ci-dessous.

Comme pour les simulations 1D, nous avons caractérisé la dynamique d'ionisation dans les calculs dépendant du temps par une analyse de flux, appliquée ici à chaque paquet d'ondes $f_{v'}(x, t)$ du développement 4.5 et pour chaque fréquence laser ω_L . Nous avons d'une part simulé l'ionisation de la molécule modèle en présence de l'harmonique H₁₁ et du fondamental *uniquement*, et évalué à une distance suffisamment grande ($x_d = 2000$ u.a.) les temps de vol du paquet d'ondes SB₁₂ pour chaque voie d'ionisation. Nous notons ces temps de vol ToF₁₁. Nous avons répété la procédure, mais cette fois en présence de l'harmonique H₁₃ et du fondamental *uniquement*. Nous notons les temps de vol ainsi obtenus ToF₁₃. Le retard τ_{12} défini ci-dessus est alors à comparer à la différence de temps de vol pondérés :

$$\Delta\text{ToF}_{12} = \frac{11}{12}\text{ToF}_{11} - \frac{13}{12}\text{ToF}_{13}. \quad (4.12)$$

Celles-ci sont reportées en figure 4.5 (b), pour comparaison avec τ_{12} en figure 4.5 (a). Les deux jeux de données présentent un accord qualitatif remarquable, au vu des hypothèses invoquées pour justifier l'équivalence entre τ_{12} et ΔToF_{12} : mêmes retards prononcés aux fréquences résonantes ($\hbar\omega_L = 1.546$ et 1.573 eV) ; mêmes passage de ligne de zéro retard ; et même dépendance en v' avec un retard prononcé (n'atteignant toutefois que 12 fs) entre les deux résonances pour $v' = 0$ seulement.

Les profils temporels des flux d'électron obtenus à l'énergie centrale $\hbar\omega_L = 1.566$ eV, utilisés pour le calcul de ToF₁₁ et montrés en figure 4.6, permettent de mieux interpréter le comportement du retard dans ce cas particulier ($v' = 0$). Nous voyons tout d'abord que ces flux suivent une allure "non pathologique", c'est-à-dire reflétant simplement le profil temporel des impulsions (non montré, mais vérifié !), pour $v' = 1$ et 2 . L'allure est très différente pour $v' = 0$: le flux présente une structure dédoublée, et une magnitude plus faible. Tout comme le saut de phase additionnel de $\Delta\bar{\vartheta}_{12}$, l'atténuation

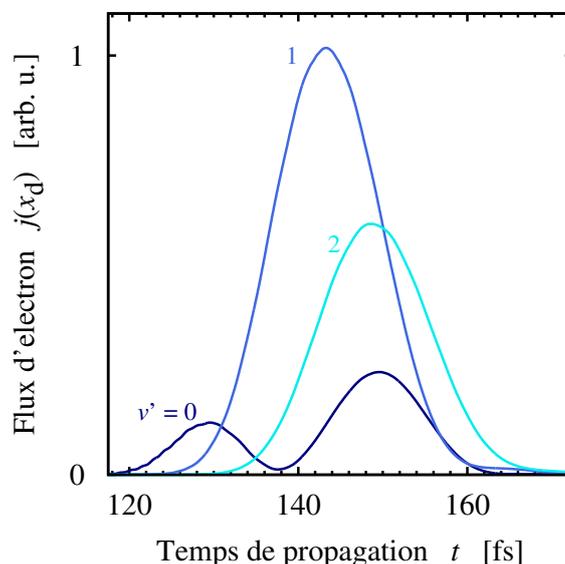


FIGURE 4.6 – Flux d’électron associé à la bande satellite SB_{12} pour les différentes voies d’ionisation (X, v') , avec une énergie laser centrée en $\hbar\omega_L = 1.566$ eV (flux évalué en $x_d = 2000$ a.u.).

du flux et cette double structure résultent de l’interférence destructive entre les deux termes contribuant à la formule approchée 4.9. Les deux maxima apparents résultent en fait d’un minimum se creusant au milieu de l’enveloppe de base. Le temps de vol numérique ToF_{11} intervenant dans le calcul de ΔToF_{12} ne fait que suivre le maximum global de ce profil temporel structuré : celui-ci se retrouve nécessairement décalé par rapport au maximum attendu sans le “trou” central induit interférence. Il s’agit là d’un cas typique de paquet d’ondes structuré dont la dynamique ne peut être que partiellement décrite par un simple “retard”⁵. Il est quand même remarquable que des mesures RABBIT telles que nous les avons simulées en rendent compte qualitativement, en dépit des nombreuses hypothèses sur lesquelles repose leur interprétation.

Les mêmes simulations ont été effectuées dans la voie A , lorsque H_{11} sonde le seuil d’ionisation et les états de Rydberg sous jacents (résultats non présentés). L’analyse des pics satellites SB_{12} résolus vibroniquement et leur interprétation amène aux mêmes conclusions que pour la voie X .

5. Dans la limite d’impulsions parfaitement monochromatiques, nous observerions un zéro dans la probabilité d’ionisation pour cette fréquence particulière (donc flux nul à tout instant). L’interprétation usuelle du retard de groupe (qui divergerait) perdrait tout son sens.

4.3 Perspectives de l'étude

Les perspectives directes de cette étude font partie des projets de recherche que j'ai développés en 1.4. La suite immédiate consistera à remonter aux dynamiques de transition plus précisément, à partir des variations des phases RABBIT résolues sous chaque pic des bandes satellites, pour accéder aux retards de groupe "exacts" voir aux profils temporels (voir section 3.5.3). À plus long terme (sur le plan théorique comme expérimental), il est envisagé de remonter aux dynamiques d'ionisation complètes à partir de mesure RABBIT sur des spectres de photoélectrons résolus angulairement, provenant de molécules préalablement alignées.

Annexe A

Le théorème de Stone–von Neumann

Cette annexe donne une présentation partielle du théorème de Stone–von Neumann, établissant que deux opérateurs dont le commutateur est un imaginaire pur (non nul) ont nécessairement pour spectre l'ensemble des réels, infini et continu.

Considérons deux opérateurs linéaires et diagonalisables \hat{A} et \hat{B} , et la transformation :

$$\hat{B} \longrightarrow \hat{C}_\tau = \exp(i\tau\hat{A})\hat{B}\exp(-i\tau\hat{A}) \quad (\text{A.1})$$

où τ est une constante réelle arbitraire. En utilisant le développement en puissances entières de la fonction exponentielle, il est possible de réécrire \hat{C}_τ sous la forme dite de Baker–Campbell–Hausdorff :

$$\hat{C}_\tau = \hat{B} + i\tau[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{(i\tau)^2}{2!}[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \frac{(i\tau)^3}{3!}[\hat{A}, [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]]] + \dots \quad (\text{A.2})$$

dont seuls les deux premiers termes subsistent lorsque le commutateur de \hat{A} et \hat{B} est une constante (non nulle). En effet,

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \alpha\hat{1} \quad (\alpha \in \mathbb{C}^*) \quad (\text{A.3})$$

entraîne

$$\hat{C}_\tau = \hat{B} + i\tau\alpha\hat{1}, \quad (\text{A.4})$$

$\hat{1}$ désignant l'opérateur identité.

Or l'unitarité de la transformation A.1 implique que \hat{C}_τ et \hat{B} ont le même spectre : l'égalité A.4 indique donc que le spectre de \hat{B} , $\sigma(\hat{B})$, est invariant par toute translation $i\tau\alpha$. La même conclusion s'applique à l'opérateur \hat{A} (en remplaçant α par $-\alpha$). Enfin, si \hat{A} et \hat{B} correspondent à des observables de la mécanique quantique, leurs valeurs propres sont réelles. On peut en conclure que

$$\sigma(\hat{A}) = \sigma(\hat{B}) = \mathbb{R} \quad (\text{A.5})$$

et α est nécessairement un imaginaire pur.

En conclusion, un opérateur dont le spectre est borné et/ou discontinu, tel qu’un opérateur hamiltonien, ne peut vérifier de relation de commutation comme A.3¹. C’est donc une propriété générale des hamiltoniens qui interdit de définir un opérateur temps vérifiant la relation 2.7.

Au delà de ce résultat, le théorème de Stone–von Neumann établit, à grand renfort de théorie des groupes, que les opérateurs \hat{A} et \hat{B} vérifiant A.3 prennent les formes

$$\hat{A} \rightarrow A \times \quad (\text{A.6})$$

$$\hat{B} \rightarrow -\alpha \frac{\partial}{\partial A} \quad (\text{A.7})$$

sur la base des vecteurs propres de \hat{A} , A désignant les valeurs propres associées. On voit ainsi l’importance de ce théorème, qui permet d’établir à partir du simple postulat $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \hat{1}$:

- que les spectres des opérateurs \hat{x} et \hat{p} sont continus et non bornés – ces propriétés étant souvent supposées implicitement sans justification claire,
- les expressions bien connues des opérateurs \hat{x} et \hat{p} en représentations “position” et “quantité de mouvement”.

1. Le théorème de Stone–von Neumann vient compléter un raisonnement antérieur de Weyl, relevant qu’une relation de commutation telle que A.3 ne peut être obtenue que dans un espace de dimension *infinie*, pour des opérateurs *non bornés* [25]. En effet, dans un espace de dimension finie N , il est possible de définir la trace d’un opérateur. De A.3 découle alors l’égalité $\text{Tr}[\hat{A}, \hat{B}] = \alpha \text{Tr} \hat{1}$, qui ne peut être vérifiée en dehors de la limite $\alpha = 0$, puisque $\text{Tr}[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ et $\text{Tr} \hat{1} = N$. Par ailleurs, la relation A.3 implique que les spectres de $\hat{A}\hat{B}$ et $\hat{B}\hat{A}$ (et donc de \hat{A} et \hat{B}) ne soient pas bornés, puisqu’il en découle la relation $\sigma(\hat{A}\hat{B}) = \sigma(\hat{B}\hat{A}) + \alpha$ qui s’ajoute à la propriété générale $\sigma(\hat{A}\hat{B}) = \sigma(\hat{B}\hat{A})$.

Annexe B

Représentation et analyse du continuum

B.1 Développement en ondes partielles à 1D

Coordonnées adaptées

À une dimension, la position est habituellement repérée par la coordonnée $x \in \mathbb{R}$. Elle peut être alternativement donnée par un jeu de coordonnées “polaires”, constitué de :

$$\begin{cases} \text{une coordonnée radiale} & r = |x| \ (r \in \mathbb{R}^+) ; \\ \text{une coordonnée angulaire} & \varphi = \arccos(x/|x|) \ (\varphi \in \{0, \pi\}). \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

Cette représentation certes peu usuelle permet toutefois de faire ressortir élégamment les analogies existantes entre les problèmes 1D d’une part et 2D et 3D d’autre part [154–157].

Fonctions de base pour la coordonnée angulaire

Par analogie avec les harmoniques sphériques en 3D, on introduit les fonctions de base $Y_\ell(\varphi)$ ($\ell \in \{-1, 1\}$) pour la coordonnée angulaire définies par :

$$\begin{cases} Y_{+1}(0) = +1/\sqrt{2} \\ Y_{+1}(\pi) = +1/\sqrt{2} \end{cases}, \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{cases} Y_{-1}(0) = +1/\sqrt{2} \\ Y_{-1}(\pi) = -1/\sqrt{2} \end{cases}. \quad (\text{B.3})$$

Ainsi définies, ces fonctions sont orthogonales et normées,

$$\langle Y_\ell | Y_{\ell'} \rangle = \delta_{\ell, \ell'} \quad (\text{B.4})$$

où la notation “bra-ket” correspond au produit scalaire vis-à-vis de la coordonnée angulaire,

$$\langle A|B \rangle = \sum_{\varphi=0,\pi} [A(\varphi)]^* B(\varphi). \quad (\text{B.5})$$

Elles vérifient en outre la loi de composition

$$Y_\ell Y_{\ell'} = \sqrt{2} [\delta_{\ell,\ell'} \times Y_{+1} + (1 - \delta_{\ell,\ell'}) \times Y_{-1}]. \quad (\text{B.6})$$

Les valeurs attribuées à ℓ sont arbitraires, puisque ce nombre quantique ne correspond pas ici à un *moment cinétique*. Plutôt que fixer ses valeurs permises à 0 et 1, comme le suggère l’analogie avec les harmoniques sphériques, on a choisi les valeurs -1 et $+1$ qui font directement écho aux propriétés de parité des fonctions : $Y_{+1}(\varphi)$ correspond à la partie angulaire d’une fonction paire en x , $Y_{-1}(\varphi)$ à celle d’une fonction impaire. Ce point est développé dans la suite.

Développement en ondes partielles

Toute fonction $F(x)$ peut se décomposer comme la somme de ses parties paire $f_{+1}(x)$ et impaire $f_{-1}(x)$,

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [f_{+1}(x) + f_{-1}(x)] \quad (\text{B.7})$$

où

$$f_{\pm 1}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [F(x) \pm F(-x)]. \quad (\text{B.8})$$

Le facteur de normalisation $1/\sqrt{2}$ a été choisi de sorte que l’équation B.7 exprimée avec les coordonnées (r, φ) prenne la simple forme d’un développement en ondes partielles,

$$F(x) = \sum_{\ell=-1}^{+1} f_\ell(r) Y_\ell(\varphi). \quad (\text{B.9})$$

Équation de Schrödinger

Considérons une particule de masse m , dans un espace 1D, soumise à un potentiel $V(x)$. Les fonctions d’onde stationnaires de ce système sont solutions de l’équation de Schrödinger ($\hbar = 1$, $m = 1$) :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) - E \right] \Psi_E(x) = 0. \quad (\text{B.10})$$

En reprenant le formalisme développé ci-dessus, on écrit le développement de $\Psi_E(x)$ en ondes partielles,

$$\Psi_E(x) = \sum_{\ell=-1}^{+1} \psi_{E,\ell}(r) Y_\ell(\varphi). \quad (\text{B.11})$$

En projetant l'équation de Schrödinger B.10 sur la base des fonctions angulaires Y_ℓ , et utilisant les relations B.4, B.6 et

$$\langle Y_\ell | \frac{d^2}{dx^2} | Y_{\ell'} \rangle = \delta_{\ell,\ell'} \frac{d^2}{dr^2}, \quad (\text{B.12})$$

on obtient le système d'équations couplées suivant pour les fonctions radiales :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + v_{+1}(r) - E \right] \psi_{+1}(r) + v_{-1}(r) \psi_{E,-1}(r) = 0 \quad (\text{B.13})$$

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + v_{+1}(r) - E \right] \psi_{-1}(r) + v_{-1}(r) \psi_{E,+1}(r) = 0 \quad (\text{B.14})$$

où les v_ℓ sont les composantes radiales du potentiel,

$$V(x) = \sum_{\ell=-1}^{+1} v_\ell(r) Y_\ell(\varphi). \quad (\text{B.15})$$

La composante antisymétrique du potentiel, $v_{-1}(r)$, est responsable du couplage entre les deux ondes partielles. Dans le cas d'un potentiel symétrique [$v_{-1}(r) = 0 \forall r$], on retrouve bien que $\psi_{E,+1}$ et $\psi_{E,-1}$ sont directement solutions de l'équation de Schrödinger. Les conditions aux limites imposent que les fonctions ne soient pas dégénérées pour les états liés, alors que les deux parités sont permises pour chaque énergie du continuum.

B.2 Normalisation numérique des fonctions du continuum

La résolution numérique de l'équation de Schrödinger radiale

$$\frac{d^2}{dr^2} \psi(r) + 2 \times [E - V(r)] \psi(r) = 0 \quad (\text{B.16})$$

avec

$$\lim_{|r| \rightarrow \infty} V(r) = 0 \quad (\text{B.17})$$

au moyen d'une méthode de type Runge-Kutta (propagation à partir de conditions initiales sur la fonction et sa dérivée première, voir [125]) procure *a priori* des fonctions d'onde de normes arbitraires. La méthode de Strömngren [158] présentée ici consiste à normer les fonctions du continuum (d'énergie $E > 0$) ainsi obtenues en les ajustant sur un comportement asymptotique universel connu analytiquement.

Comportement asymptotique

On considère qu'une distance r_a appartient à la "region asymptotique" si $E - V(r) > 0 \forall r \in [r_a, \infty[$. Les fonctions d'onde du continuum *normées sur l'échelle des énergies* se comportent asymptotiquement comme

$$\psi_a(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{k(r)}} \sin \theta(r) \quad (\text{B.18})$$

où le "nombre d'onde local"

$$k(r) = \frac{d\theta}{dr} \quad (\text{B.19})$$

converge vers $\sqrt{2E}$ lorsque $|r| \rightarrow \infty$.

Ajustement des solutions numériques

Les solutions *non normées* $\psi(x)$ obtenues numériquement peuvent s'écrire, dans la région asymptotique,

$$\psi(r) = \frac{1}{c} \times \psi_a(r) \quad (\text{B.20})$$

où c est une constante – *a priori* inconnue et dépendant des conditions initiales pour la résolution numérique de l'équation de Schrödinger – qu'il s'agit de déterminer.

La méthode de normalisation présentée ici consiste à ajuster la solution numérique à la forme asymptotique *via* la détermination des fonction $\theta(r)$ et $k(r)$. Puisque l'une est la dérivée première de l'autre (B.19), la procédure requiert de passer par une intégration sur un intervalle fini $[r_0, r_1]$ dans la région asymptotique. Dans ce qui suit, nous notons $\psi_i = \psi(r_i)$, $k_i = k(r_i)$ et $\theta_i = \theta(r_i)$ ($i = 0, 1$).

Pour montrer comment c peut être déterminé, on définit les quantités suivantes :

$$\begin{aligned} a_0 &= \sqrt{\pi} \sqrt{k_0} \times \psi_0 \\ a_1 &= \sqrt{\pi} \sqrt{k_1} \times \psi_1 \\ \alpha &= \int_{r_0}^{r_1} k(r) dr \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

Ces intermédiaires de calcul sont connus dès lors que $k(r)$ et $\psi(r)$ sont connus dans l'intervalle $[r_0, r_1]$. La détermination de k à n'importe quelle position dans la région asymptotique suit une procédure annexe présentée plus loin.

Les équations B.18 et B.19 permettent de réexprimer ces quantités intermédiaires comme

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{c} \times \sin \theta_0 \\ a_1 &= \frac{1}{c} \times \sin \theta_1 \\ \alpha &= \theta_1 - \theta_0. \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

La détermination de c peut se faire sans évaluer explicitement θ_0 et θ_1 , *via* la système d'équations suivant :

$$\begin{cases} a_0 = \frac{1}{c} \times \sin \theta_0 \\ a_1 = \frac{1}{c} \times \sin \theta_1 \\ \sin \alpha = \sin \theta_1 \cos \theta_0 - \sin \theta_0 \cos \theta_1 \\ \cos \alpha = \cos \theta_0 \cos \theta_1 + \sin \theta_0 \sin \theta_1 \end{cases} \quad (\text{B.23})$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} a_0 = \frac{1}{c} \times \sin \theta_0 \\ a_1 = \frac{1}{c} \times \sin \theta_1 \\ \sin^2 \alpha = c^2 \times [a_1^2(1 - c^2 \times a_0^2) + a_0^2(1 - c^2 \times a_1^2) - 2a_0a_1\sqrt{1 - c^2 \times a_0^2}\sqrt{1 - c^2 \times a_1^2}] \\ \sqrt{1 - c^2 \times a_0^2}\sqrt{1 - c^2 \times a_1^2} = \cos \alpha - c^2 \times a_0a_1 \end{cases}$$

Les deux dernières lignes donnent

$$\begin{aligned} \sin^2 \alpha &= c^2 \times [a_0^2 + a_1^2 - 2a_0a_1 \cos \alpha] + c^4 \times [2a_0^2a_1^2 - a_0^2a_1^2 - a_0^2a_1^2] \\ &= c^2 \times [a_0^2 + a_1^2 - 2a_0a_1 \cos \alpha], \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

ce qui nous amène à l'expression recherchée :

$$c = \sqrt{\frac{\sin^2 \alpha}{a_0^2 + a_1^2 - 2a_0a_1 \cos \alpha}}. \quad (\text{B.25})$$

Détermination de k

La méthode exposée ci-dessus suppose de connaître numériquement ψ et k sur un intervalle fini dans la région asymptotique.

Afin de déterminer k à chaque position de cet intervalle, insérons l'expression analytique de ψ_a (B.18) dans l'équation de Schrödinger (B.16). Pour cela, nous avons besoin de l'expression analytique de sa dérivée seconde,

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \psi_a}{dr^2} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{d^2 k^{-1/2}}{dr^2} \sin \theta - k^{3/2} \sin \theta \right] \\ &= \left[\frac{d^2 k^{-1/2}}{dr^2} k^{1/2} - k^2 \right] \psi_a. \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

L'équation de Schrödinger se réécrit ainsi sous la forme d'une équation pour k ,

$$\frac{d^2 k^{-1/2}}{dr^2} k^{1/2} - k^2 + A = 0 \quad (\text{B.27})$$

avec $A = 2 \times [E - V(r)]$. Cette dernière peut être résolue approximativement par itération en la réécrivant

$$k^2 = A + \frac{d^2 k^{-1/2}}{dr^2} k^{1/2}. \quad (\text{B.28})$$

En notant $\kappa = A^{1/2}$ on introduit

$$\tilde{k}^2 = A + \frac{d^2 \kappa^{-1/2}}{dr^2} \kappa^{1/2} \quad (\text{B.29})$$

qui donne une bonne approximation de k ,

$$k \simeq \tilde{k}, \quad (\text{B.30})$$

lorsque celui ci varie lentement, c'est-à-dire que r est suffisamment grand. Les dérivées

$$\frac{d\kappa^{-1/2}}{dr} = -\frac{1}{4} \frac{dA}{dr} A^{-5/4} \quad (\text{B.31})$$

$$\frac{d^2 \kappa^{-1/2}}{dr^2} = -\frac{1}{4} \frac{d^2 A}{dr^2} A^{-5/4} + \frac{5}{16} \left(\frac{dA}{dr} \right)^2 A^{-9/4} \quad (\text{B.32})$$

permettent alors d'évaluer k uniquement à partir du potentiel et de ses dérivées, comme

$$k \simeq \sqrt{A - \frac{1}{A} \frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{5}{16} \left(\frac{1}{A} \frac{dV}{dr} \right)^2}. \quad (\text{B.33})$$

En pratique ...

Normer sur l'échelle des énergies une fonctions d'onde du continuum obtenue numériquement requiert donc de disposer de la valeur de cette fonction en deux points r_0 et r_1 , d'évaluer le "nombre d'onde local" $k(r)$ dans l'intervalle $[r_0, r_1]$ à l'aide de la formule approchée B.33, et de calculer la constante de normalisation c à l'aide des formules B.21 et B.25. La validité de l'approximation B.33 peut être évaluée en vérifiant numériquement que $\tilde{k}^{1/2} d^2 \tilde{k}^{-1/2} / dr^2 - \tilde{k}^2 + A$ est négligeable, ou plus pragmatiquement en testant la convergence de c calculé sur des intervalles de plus en plus éloignés de l'origine.

B.3 Calcul des déphasages “courte portée”

On considère une fonction de r , oscillante et réelle,

$$f(r) = A \times \sin \theta(r) \quad (\text{B.34})$$

dont on veut connaître le déphasage

$$\eta = \theta(r) - \theta_0(r) \quad (\text{B.35})$$

par rapport à une onde de référence

$$g(r) = B \times \sin \theta_0(r) \quad (\text{B.36})$$

aussi réelle. On considère ici un déphasage indépendant de r , tel le déphasage “courte portée” imprimé dans le comportement asymptotique des ondes de diffusion.

L’introduction de la fonction complémentaire

$$h(r) = B \times \cos \theta_0(r) \quad (\text{B.37})$$

permet de développer $f(r)$ sous la forme

$$f(r) = \frac{A}{B} (\cos \eta \times g(r) + \sin \eta \times h(r)). \quad (\text{B.38})$$

La détermination de η s’obtient alors en projetant $f(r)$ sur les fonctions de base $g(r)$ et $h(r)$ respectivement. Ceci peut être réalisé à l’aide du Wronskien,

$$W[u; v]|_r = u(r)v'(r) - u'(r)v(r) \quad (\text{B.39})$$

qui vérifie notamment $W[v; u]|_r = -W[u; v]|_r$ et $W[u; u]|_r = 0$ en tout r . On se retrouve ainsi avec

$$W[f; g]|_r = \frac{A}{B} \sin \eta \times W[h; g]|_r \quad (\text{B.40})$$

$$W[f; h]|_r = \frac{A}{B} \cos \eta \times W[g; h]|_r \quad (\text{B.41})$$

ie

$$\eta = -\arctan \frac{W[f; g]|_r}{W[f; h]|_r} \quad (\text{B.42})$$

indépendamment du point r auquel les Wronskien sont évalués. Le résultat reste naturellement valide si on permute les fonctions \sin et \cos dans les définitions initiales de f , g et h . Dans le contexte de l’étude présentée en section 3.3 les fonctions f , g et h représentent le comportement radial asymptotique respectivement des fonctions d’onde ϕ_{sel} , ϕ_{ref} et ϕ_{cpl} intervenant dans l’équation 3.11.

Annexe C

Un modèle simple et polyvalent pour les dynamiques vibroniques corrélées

Le modèle présenté ici a été développé dans le cadre de l'étude de photoionisation moléculaire résolue en temps présentée en chapitre 4, et conçu pour pouvoir simuler *non perturbativement* la dynamique des molécules soumises à du rayonnement sur une vaste gamme d'interaction, du régime linéaire aux champs intenses. L'utilisation de ce modèle a comme but principal de fournir une image adéquate des dynamiques vibroniques, corrélées ou non, et d'éviter les écueils de la surinterprétation des images héritées des approches statiques (typiquement Born-Oppenheimer).

Modèle 1D \otimes 1D

La base de la molécule modèle consiste en un électron actif en interaction avec un cœur ionique diatomique, l'ensemble possédant 2 degrés de liberté. Le premier est la position x de l'électron, restreinte à 1D, et le second est la distance internucléaire ρ du cœur ionique. Se ramener ainsi à 1D \otimes 1D permet d'envisager d'effectuer des simulations en grand nombre. La polyvalence du modèle réside dans la variété de choix et d'optimisation du potentiel $V(x, \rho)$ d'interaction entre l'électron et le cœur ionique, et du potentiel $V_{\text{ion}}(\rho)$ interne à ce dernier.

Hamiltonien

L'hamiltonien associé à ce modèle s'écrit :

$$\hat{H}_0 = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + V_{\text{ion}}(\rho)}_{\hat{H}_{\text{ion}}} + \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(\rho, x)}_{\hat{H}_e} \quad (\text{C.1})$$

où μ est la masse réduite des noyaux. L'expression C.1 fait apparaître une partition de type "Born-Oppenheimer", où l'on distingue un hamiltonien "nucléaire" \hat{H}_{ion} et un

hamiltonien “électronique” \hat{H}_e . Les potentiels sont optimisés de sorte à reproduire certaines énergies moléculaires du système étudié (voir par exemple chapitre 4 pour la démarche suivie dans le cas de N_2). Le terme $V_{ion}(\rho)$ est directement la courbe d’énergie du système dans l’état ionique considéré, qu’il s’agisse de données expérimentales ou théoriques disponibles pour des valeurs discrètes de ρ , ou d’un ajustement analytique de type potentiel de Morse. Le terme $V(x, \rho)$ est optimisé pour chaque ρ de sorte que les énergies propres de \hat{H}_e (où ρ devient un *paramètre*) reproduisent celles des états électroniques d’intérêt dans la molécule neutre. Dans nos diverses études, nous avons eu recours à toute une variété de formes pour la dépendance en x (Coulomb régularisé modifié ou non, gaussien, puits carré ...), la dépendance en ρ se trouvant dans les valeurs des paramètres de ces potentiels modèles.

Le formalisme de Born-Oppenheimer n’est ainsi utilisé que pour optimiser les potentiels, puis analyser des résultats en termes d’images usuelles (notamment en désignant chaque état vibronique comme simple produit d’un état électronique et d’un état vibrationnel). Les équations de Schrödinger indépendante et dépendant du temps vibroniques sont toutefois résolues numériquement de façon *exacte*, de sorte à ne pas aboutir à une image artificiellement décorrélée qui ne serait que le reflet du modèle lui-même. Il s’agit d’un modèle semblable à celui développé par M. Lein pour étudier l’influence de la dynamique nucléaire sur la GHOE [74].

Dynamique

La dynamique du système est simulée en propageant la fonction d’onde vibronique $\psi(x, \rho, t)$ sous l’action de l’hamiltonien

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(x, t) \quad (C.2)$$

où $\hat{W}(x, t)$ est un terme d’interaction avec un champ extérieur. Supposé n’agir que sur la coordonnée x , il s’agit typiquement de l’interaction dipolaire électrique (indifféremment prise en compte dans les jauges “vitesse” et “longueur”).

La propagation numérique se fait de proche en proche, sur des intervalles de temps Δt suffisamment courts pour que l’Hamiltonien puisse y être considéré constant, de sorte que la fonction d’onde au temps $t + \Delta t$ se déduise de celle au temps t comme

$$\psi(x, \rho, t + \Delta t) = e^{-i\hat{H}(t+\frac{\Delta t}{2})\frac{\Delta t}{\hbar}} \psi(x, \rho, t). \quad (C.3)$$

Représentation de la fonction d’onde vibronique

L’originalité de notre approche réside dans la représentation de la fonction d’onde vibronique, que nous développons sur les voies propres (*eigenchannel*) d’ionisation de la molécule. Pour formaliser ceci, nous utiliserons par simplicité une écriture mixte où

la notation *bra-ket* ne s'appliquera qu'au degré de liberté vibrationnel. Nous introduisons ainsi les états et énergies vibrationnels propres de l'ion,

$$\hat{H}_{\text{ion}}|\chi_{v'}\rangle = \varepsilon_{v'}|\chi_{v'}\rangle \quad (\text{C.4})$$

et les fonctions d'ondes associées $\chi_v(\rho) = \langle \rho | \chi_v \rangle$, à partir desquelles nous développons la fonction d'onde totale du système comme :

$$\psi(x, \rho, t) = \sum_{v'} f_{v'}(x, t) \chi_{v'}(\rho). \quad (\text{C.5})$$

Comme nous le verrons dans la suite, ce développement présente deux intérêts majeurs. Le premier est de remplacer la variable ρ par une discrétisation compacte sur les états v' . Le second est que les paquets d'ondes $f_v(x, t)$ ne sont couplés qu'à proximité du cœur ionique (faibles $|x|$), et sont asymptotiquement associés à des canaux propres d'ionisation ($|x| \rightarrow \infty$). Ils peuvent donc être interprétés individuellement lorsqu'on considère les processus d'ionisation.

Équations couplées

L'évolution des paquets d'ondes électroniques couplés est donnée en insérant la forme C.5 dans l'équation de propagation C.3 :

$$\sum_{v'} f_{v'}(x, t + \Delta t) \chi_{v'}(\rho) = e^{-i\hat{H}(t+\frac{\Delta t}{2})\frac{\Delta t}{\hbar}} \sum_{v'} f_{v'}(x, t) \chi_{v'}(\rho). \quad (\text{C.6})$$

En utilisant les partitions C.1 et C.2 de l'hamiltonien, et en projetant sur les états propres *vibrationnels* $|\chi_{v'}\rangle$, on obtient pour chaque paquet d'ondes de base une équation de la forme

$$f_{w'}(x, t + \Delta t) = \sum_{v'} M_{w'v'}(x, \Delta t) g_{v'}(x, t) \quad (\text{C.7})$$

avec

$$M_{w'v'}(x, \Delta t) = \langle \chi_{w'} | e^{-i[\hat{H}_{\text{ion}} + V(x, \rho)]\frac{\Delta t}{\hbar}} | \chi_{v'} \rangle \quad (\text{C.8})$$

$$g_{v'}(x, t) = e^{-i[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + W(x, t + \frac{\Delta t}{2})]\frac{\Delta t}{\hbar}} f_{v'}(x, t). \quad (\text{C.9})$$

Discrétisations spatiales

La résolution numérique de ces équations couplées nécessite de discrétiser les variables. Nous avons choisi une représentation "différences finies" standard pour la position x , consistant à la discrétiser sur une grille de pas régulier Δx , particulièrement

adaptée à la description simultanée des états liés et du continuum à 1D. Ce choix s'accompagne d'une représentation approchée des opérateurs différentiels, notamment de la dérivée seconde

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \approx \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{\Delta x^2}. \quad (\text{C.10})$$

Le nombre de points n_x de cette grille est typiquement de quelques milliers ou dizaines de milliers, suivant le processus étudié.

La discrétisation en ρ n'a d'importance que pour la préparation des états stationnaires de base $|\chi_{v'}\rangle$, et pour l'évaluation des éléments de matrice indépendants du temps $M_{w'v'}(x)$. Nous avons aussi choisi une représentation sur une grille, pouvant être restreinte à un nombre de point n_ρ de quelques centaines tant que nous ne cherchons pas à simuler la dissociation de la molécule sur des grandes distances.

Concernant les états vibrationnels de base, dont la discrétisation fait directement suite à celle de ρ , leur nombre n_{vib} est au maximum égal à n_ρ . Dans beaucoup de cas cependant, notamment lorsque l'état ionique final n'est pas dissociatif, les résultats convergent avec quelques dizaines de v' tout au plus, l'état initial et la dynamique vibronique simulée étant restreints à la région de Franck-Condon.

Implémentation

Les termes de couplage $M_{w'v'}(x, \Delta t)$ ne peuvent être évalués directement car ils font intervenir l'exponentielle d'un opérateur non local (au travers de \hat{H}_{ion}). On passe donc par une représentation intermédiaire diagonale. En notant $|\bar{\chi}_{u'}(x)\rangle$ et $\mathcal{V}_{u'}(x)$ les vecteurs et valeurs propres de $\hat{H}_{\text{ion}} + V(x, \rho)$ pour chaque x , on aboutit à l'expression :

$$M_{w'v'}(x, \Delta t) = \sum_{u'} \langle \chi_{w'} | \bar{\chi}_{u'}(x) \rangle e^{-i\mathcal{V}_{u'}(x) \frac{\Delta t}{\hbar}} \langle \bar{\chi}_{u'}(x) | \chi_{v'} \rangle. \quad (\text{C.11})$$

Ces termes sont indépendants du temps, ils sont donc évalués une fois pour toute en début de simulation. Au final, la propagation sur un pas de temps Δt est programmée selon l'approche *split operator* constituée des étapes suivantes :

- (1) application des termes de couplage $M_{w'v'}(x, \Delta t/2)$ sur les vecteurs $f_{v'}(x, t)$;
- (2) application de l'opérateur $e^{-i[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + W(x, t + \frac{\Delta t}{2})] \frac{\Delta t}{\hbar}}$;
- (3) deuxième application des termes de couplage $M_{w'v'}(x, \Delta t/2)$.

L'application des termes de couplages en deux temps [étapes (1) et (3)] optimise la stabilité numérique du propagateur. L'étape (2), qui fait intervenir l'opérateur non local $\partial^2/\partial x^2$, est implémentée par la méthode de Crank-Nicolson [125] – particulièrement adaptée à la forme tridiagonale des matrices inhérente à l'approximation C.10. La séquence (1-3) est répétée sur le nombre n_t de pas nécessaire à décrire la dynamique recherchée (typiquement ~ 100000). Lorsqu'il n'est pas nécessaire d'analyser la fonction d'onde à chaque pas de temps, la fusion de l'étape (3) de chaque pas avec l'étape

(1) du pas suivant permet d'optimiser le nombre d'opérations effectivement effectuées.

Le temps d'exécution du programme, principalement dédié à la propagation même, dépend linéairement des paramètres de discrétisations spatiales, n_x et n_{vib} , et temporelle, n_t .

Bibliographie

- [1] J. Caillat, A. Dubois, and J.P. Hansen. On the discrepancies of the calculated $C^{5+}(n = 5)$ capture cross sections in $C^{6+} + H$ collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 33:L715–20, 2000.
- [2] J. Caillat, A. Dubois, and J.P. Hansen. Semi-classical close-coupling description of electron transfer in multiply-charged ion-atom collisions. In J. Maruani *et al*, editor, *Proc. IVth European Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics*, New Trends in Quantum Systems in Chemistry and Physics, Volume 2, pages 121–31, Dordrecht, The Netherlands, 2000. Kluwer Academic Publishers.
- [3] J. Caillat, A. Dubois, and J.P. Hansen. Recommended partial cross sections for electron capture in $C^{6+} + H(1s)$ collisions. *Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion*, 10:1–5, 2002.
- [4] J. Caillat, A. Dubois, I. Sundvor, and J. P. Hansen. Classical and semiclassical calculations of electron transfer cross sections in keV-energy ion-molecule collisions. *Phys. Rev. A*, 70:032715(10), 2004.
- [5] J. Caillat, J. Zanghellini, and A. Scrinzi. Parallelization of the MCTDHF code. *AURORA Technical Reports*, 04-19, Vienna, Austria, 2004.
https://www.researchgate.net/publication/228687773_Parallelization_of_the_MCTDHF_code.
- [6] J. Caillat, J. Zanghellini, M. Kitzler, O. Koch, W. Kreuzer, and A. Scrinzi. Correlated multielectron systems in strong laser fields: A multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock approach. *Phys. Rev. A*, 71:012712(13), 2005.
- [7] A. Dubois, J. Caillat, J. P. Hansen, I. Sundvor, F. Frémont, P. Sobocinski, J.-Y. Chesnel, R. Gayet, J. Fu, M. J. Fritzpatrick, W. F. Smith, and J. F. Reading. Classical and Quantal Methods in Atomic and Molecular Collisions. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 241:48, 2005.
- [8] J. Caillat, N. Sisourat, A. Dubois, I. Sundvor, and J.P. Hansen. Orientation effects in $He^{2+}-H_2^+$ collisions at intermediate collision energies. *Phys. Rev. A*, 73:014701, 2006.
- [9] G Jordan, J Caillat, C Ede, and S Scrinzi. Strong field ionization of linear molecules: a correlated three-dimensional calculation. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 39:S341, 2006.

- [10] N Sisourat, J Caillat, A Dubois, and P D Fainstein. Coherent electron emission from molecules induced by swift ion impact. *Phys. Rev. A*, 76:012718, 2007.
- [11] L Poisson, K D Raffael, M-A Gaveau, B Soep, J-M Mestdagh, J Caillat, R Taïeb, and A Maquet. Low field laser ionization of argon clusters: The remarkable fragmentation dynamics of doubly ionized clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 99:103401, 2007.
- [12] W Boutu, S Haessler, H Merdji, Breger P, G Waters, M Stankiewicz, L J Frasinski, R Taïeb, J Caillat, A Maquet, P Monchicourt, B Carré, and P Salières. Coherent control of attosecond emission from aligned molecules. *Nature Physics*, 4:545, 2008.
- [13] S. Haessler, B. Fabre, J. Higuët, J. Caillat, T. Ruchon, P. Breger, B. Carré, E. Constant, A. Maquet, E. Mével, P. Salières, R. Taïeb, and Y. Mairesse. Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen. *Phys. Rev. A*, 80:011404, 2009.
- [14] S Haessler, W Boutu, M Stankiewicz, LJ Frasinski, S Weber, J Caillat, R Taïeb, A Maquet, P Breger, B Monchicourt, P ABD Carré, and P Salières. Attosecond chirp-encoded dynamics of light nuclei. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 42:134002, 2009.
- [15] S Haessler, J Caillat, W Boutu, C Giovanetti-Teixeira, T Ruchon, T Auguste, Ž Diveki, P Breger, A Maquet, B Carré, R Taïeb, and P Salières. Attosecond imaging of molecular electronic wavepackets. *Nature Physics*, 6:200, 2010.
- [16] Jérémie Caillat, Alfred Maquet, Stefan Haessler, Baptiste Fabre, Thierry Ruchon, Pascal Salières, Yann Mairesse, and Richard Taïeb. Attosecond Resolved Electron Release in Two-Color Near-Threshold Photoionization of N_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 106:093002, 2011.
- [17] K. Klünder, J. M. Dahlström, M. Gisselbrecht, T. Fordell, M. Swoboda, D. Guénot, P. Johnsson, J. Caillat, J. Mauritsson, A. Maquet, R. Taïeb, and A. L’Huillier. Probing single-photon ionization on the attosecond time scale. *Phys. Rev. Lett.*, 106:143002, 2011.
- [18] S Haessler, J Caillat, and P Salières. Self-probing of molecules with high harmonic generation. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 44:203001, 2011.
- [19] Ž Diveki, A Camper, S Haessler, T Auguste, T Ruchon, B Carré, P Salières, R Guichard, J Caillat, A Maquet, and R Taïeb. Spectrally resolved multi-channel contributions to the harmonic emission in N_2 . *New J. Phys.*, 14:023062, 2012.
- [20] I Piskog, N Sisourat, J Caillat, and A Dubois. Double capture into autoionizing states in low-energy He^{2+-} , Li^{3+-} , and $B^{5+-}H_2$ collisions. *Phys. Rev. A*, 85:042712, 2012.
- [21] P Salières, A Maquet, S Haessler, J Caillat, and R Taïeb. Imaging orbitals with attosecond and Ångström resolutions: toward attochemistry? *Rep. Prog. Phys.*, 75(6):062401, 2012.

- [22] Ž Diveki, R Guichard, J Caillat, A Camper, S Haessler, T Auguste, T Ruchon, B Carré, A Maquet, R Taïeb, and P Salières. Molecular orbital tomography from multi-channel harmonic emission in N_2 . *Chem. Phys.*, 414:121, 2013.
- [23] R Guichard, J Caillat, S Haessler, Ž Diveki, T Ruchon, P Salières, R Taïeb, and A Maquet. Attosecond Molecular Spectroscopies with XUV Harmonic Radiation. In L. Plaja *et al*, editor, *Attosecond Physics*, page 191. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [24] F Risoud, J Caillat, A Maquet, R Taïeb, and C Lévêque. Quantitative extraction of the emission times of high-order harmonics via the determination of instantaneous frequencies. *Phys. Rev. A*, 88:033415, 2013.
- [25] Alfred Maquet, Jérémie Caillat, and Richard Taïeb. Attosecond delays in photoionization: time and quantum mechanics. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(20):204004, 2014.
- [26] B Manschwetus, N Lin, J Rothhardt, R Guichard, T Auguste, A Camper, P Breger, J Caillat, M Géléoc, T Ruchon, R Taïeb, B Carré, and P Salières. Self-Probing Spectroscopy of the SF_6 Molecule: A Study of the Spectral Amplitude and Phase of the High Harmonic Emission. *J. Phys. Chem. A*, 119:6111, 2015.
- [27] A Camper, SB Schoun, P Agostini, Pascal Salieres, J Caillat, RR Lucchese, and L DiMauro. Molecular Self-Probing Spectroscopy with High Harmonic Generation at Long Wavelengths. *Bulletin of the American Physical Society*, 60, 2015.
- [28] M Dahlström, M Vacher, A Maquet, J Caillat, and S Haessler. Photoionization time delays. In M Kitzler and S Graefe, editors, *Ultrafast Dynamics Driven by Intense Light Pulses*. Springer International Publishing, 2015.
- [29] R Gaillac, M Vacher, A Maquet, R Taïeb, and J Caillat. Attosecond dynamics encoded in real valued continuum wave-functions. *soumis*.
- [30] M Labeye, F Risoud, J Caillat, and R Taïeb. Tunnel ionization of atoms and molecules: How accurate are the weak-field asymptotic formulas? *soumis*.
- [31] V Gruson, L Barreau, Á Jiménez-Galàn, F Risoud, J Caillat, A Maquet, B Carré, F Lepetit, J-F Hergott, T Ruchon, L Argenti, R Taïeb, F Martín, and P Salières. Direct access to the spectral phase inside a Fano resonance through attosecond photoionization. *Résultats présentés à ATTO-V (6–10/07 2015, Saint-Sauveur, Québec, Canada) et ICPEAC-XXIV (22–28/07 2015, Tolède, Espagne)*. Article en préparation.
- [32] R Généaux, A Camper, T Auguste, J Caillat, R Taïeb, and T Ruchon. Attosecond light and electronic vortices. *en préparation*.
- [33] R K Janev. Basic Properties of Fusion Edge Plasmas and Role of Atomic and Molecular Processes. In R K Janev, editor, *Atomic and Molecular Processes in Fusion Edge Plasmas*, page 1. Springer, 1995.

- [34] B H Bransden and M R C McDowell. *Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions*. Longman, 1992.
- [35] D R Bates and R McCarroll. Electron capture in slow collisions. *Proc. Roy. Soc.*, A245:175, 1958.
- [36] W. Fritsch and C. D. Lin. The semi-classical close-coupling description of atomic collisions: recent developments and results. *Phys. Rep.*, 202, 1991.
- [37] R. McCarroll. Charge exchange and ionization in ion atom collisions. In F. A. Gianturco, editor, *Atomic and Molecular Collision Theory*, Göttingen, Pays-Bas, 1980.
- [38] Nicolas Sisourat. *Etude théorique de phénomènes d'interférences au cours de collisions atomiques et moléculaires*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2008.
- [39] N. Stolterfoht, B. Sulik, B. Skogvall, J. Y. Chesnel, J. Rangama, F. Frémont, D. Hennecart, A. Cassimi, X. Husson, A. L. Landers, J. A. Tanis, M. E. Galassi, and R.D. Rivarola. Evidence for Interference Effects in Electron Emission from H₂ Colliding with 60 MeV/u Kr³⁴⁺ Ions. *Phys. Rev. Lett.*, 87:023201/1–4, 2001.
- [40] S. Hossain, A. L. Landers, N. Stolterfoht, and J. A. Tanis. Interference phenomena associated with electron-emission from H₂ by (1–5) – MeV H⁺ impact. *Phys. Rev. A*, 72:010701, 2005.
- [41] Ingjald Pilskog. *A theoretical study of the response in atomic and molecular systems to time-dependent external fields*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) / University of Bergen (Norvège), 2011.
- [42] Gabriel Labaigt. *Etude théorique de processus multi-électroniques au cours de collisions atomiques et moléculaires*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2014.
- [43] G. Labaigt, A. Dubois, and J. P. Hansen. Electron capture imaging of two-dimensional materials. *Phys. Rev. B*, 89:245438, 2014.
- [44] Ruben Pauncz. Spin-free quantum chemistry. In *Spin Eigenfunctions*, pages 229–266. Springer US, 1979.
- [45] S Laroche, S Talebpour, and S L Chin. Non-sequential multiple ionization of rare gas atoms in a Ti:Sapphire laser field. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31:1201, 1998.
- [46] M Ferray, A L'Huillier, X F Li, L A Lompre, G Mainfray, and C Manus. Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 21:L31, 1988.
- [47] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, and C. K. Rhodes. Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4:595, 1987.

- [48] F Brunel. Not-so-resonant, resonant absorption. *Phys. Rev. Lett.*, 59:52, 1987.
- [49] F Brunel. Harmonic generation due to plasma effects in a gas undergoing multiphoton ionization in the high-intensity limit. *J. Opt. Soc. Am. B*, 7:521, 1990.
- [50] Corkum, P B. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 71:1994, 1993.
- [51] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, Anne L’Huillier, and P. B. Corkum. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Phys. Rev. A*, 49:2117–2132, 1994.
- [52] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, Ph. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini. Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation. *Science*, 292(5522):1689–1692, 2001.
- [53] M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. Attosecond metrology. *Nature*, 414:509, 2001.
- [54] V Vénier, R Taïeb, and A Maquet. Phase dependence of $(N + 1)$ -color ($N > 1$) ir-uv photoionization of atoms with higher harmonics. *Phys. Rev. A*, 54:721, 1996.
- [55] H.G. Muller. Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions. *Applied Physics B*, 74(1):s17–s21, 2002.
- [56] Chini, M and Zhao, K and Chang, Z. The generation, characterization and applications of broadband isolated attosecond pulses. *Nature Photonics*, 8:178, 2014.
- [57] M. Lein, N. Hay, R. Velotta, J. P. Marangos, and P. L. Knight. Interference effects in high-order harmonic generation with molecules. *Phys. Rev. A*, 66:023805, 2002.
- [58] M. Lein, N. Hay, R. Velotta, J. P. Marangos, and P. L. Knight. Role of the intramolecular phase in high-harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.*, 88:183903, 2002.
- [59] H. J. Wörner, J. B. Bertrand, D. V. Kartashov, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. Following a chemical reaction using high-harmonic interferometry. *Nature*, 466:604, 2010.
- [60] Willem Boutu. *Generation and Characterization of Attosecond Pulses*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI, 2007.
- [61] Robin Santra and Ariel Gordon. Three-step model for high-harmonic generation in many-electron systems. *Phys. Rev. Lett.*, 96:073906, Feb 2006.
- [62] Serguei Patchkovskii, Zengxiu Zhao, Thomas Brabec, and D. M. Villeneuve. High harmonic generation and molecular orbital tomography in multielectron systems: Beyond the single active electron approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 97:123003, Sep 2006.

- [63] Itatani, J. and Levesque, J. and Zeidler, D. and Niikura, Hiromichi and Pepin, H. and Kieffer, J. C. and Corkum, P. B. and Villeneuve, D. M. Tomographic imaging of molecular orbitals. *Nature*, 432:867, 2004.
- [64] W. H. E. Schwarz. Measuring Orbitals: Provocation or Reality? *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45:1508, 2006.
- [65] Stefan Haessler. *Generation of attosecond pulses in atoms and molecules*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI, 2009.
- [66] Žolt Diveki. *Generation and Application of Attosecond Pulses*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI, 2011.
- [67] Nan Lin. *Application of attosecond pulses to high harmonic spectroscopy of molecules*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI, 2013.
- [68] Antoine Camper. *Spectroscopie de phase multi-dimensionnelle de l'émission attoseconde moléculaire*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI, 2014.
- [69] L D Landau and E M Lifshitz. *Quantum Mechanics: Non-relativistic Theory*. Pergamon Press, 1962.
- [70] B M Smirnov and M I Chibisov. The breaking up of atomic particles by an electric field and by electron collisions. *Sov. Phys. JETP*, 22:585, 1966.
- [71] A. Rupenyan, P. M. Kraus, J. Schneider, and H. J. Wörner. Quantum interference and multielectron effects in high-harmonic spectra of polar molecules. *Phys. Rev. A*, 87:031401, 2013.
- [72] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin. Theory of molecular tunneling ionization. *Phys. Rev. A*, 66:033402, 2002.
- [73] M V Ammosov, B N Delone, and V P Krařnov. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. *Sov. Phys. JETP*, 91:2008, 1986.
- [74] Manfred Lein. Attosecond probing of vibrational dynamics with high-harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.*, 94:053004, 2005.
- [75] S. Baker, J. S. Robinson, C. A. Haworth, H. Teng, R. A. Smith, C. C. Chiril?, M. Lein, J. W. G. Tisch, and J. P. Marangos. Probing proton dynamics in molecules on an attosecond time scale. *Science*, 312(5772):424–427, 2006.
- [76] Olga Smirnova, Yann Mairesse, Serguei Patchkovskii, Nirit Dudovich, David Villeneuve, Paul Corkum, and Misha Yu Ivanov. High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules. *Nature*, 460:972, 2009.
- [77] H. J. Wörner, J. B. Bertrand, P. Hockett, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. Controlling the interference of multiple molecular orbitals in high-harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.*, 104:233904, 2010.

- [78] Stephen B. Schoun. *Attosecond High-Harmonic Spectroscopy of Atoms and Molecules Using Mid-Infrared Sources*. PhD thesis, The Ohio State University, 2015.
- [79] Camille Lévêque. *Pump-probe spectroscopy of vibronic dynamics using high-order harmonic generation: general theory and applications to SO₂*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) / Ruprecht-Karls-Universität (Heidelberg), 2014.
- [80] C. Lévêque, D. Peláez, H. Köppel, and R. Taïeb. Direct observation of spin-forbidden transitions through the use of suitably polarized light. *Nature Communications*, 5:4126, 2014.
- [81] C. Lévêque, H. Köppel and R. Taïeb. Excited state dynamics in SO₂. III. An ab initio quantum study of single- and multi-photon ionization. *J. Chem. Phys.*, 140:204303, 2014.
- [82] C. Lévêque, H. Köppel and R. Taïeb. Theoretical prediction of the importance of the ³B₂ state in the dynamics of sulfur dioxide. *J. Chem. Phys. Commun.*, 140:091101, 2014.
- [83] A. Zaïr, M. Holler, A. Guandalini, F. Schapper, J. Biegert, L. Gallmann, U. Keller, A. S. Wyatt, A. Monmayrant, I. A. Walmsley, E. Cormier, T. Auguste, J. P. Caumes, and P. Salières. Quantum path interferences in high-order harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.*, 100:143902, 2008.
- [84] Zhangjin Chen, Anh-Thu Le, Toru Morishita, and C. D. Lin. Quantitative rescattering theory for laser-induced high-energy plateau photoelectron spectra. *Phys. Rev. A*, 79:033409, 2009.
- [85] R A Ganeev. High-order harmonic generation in a laser plasma: a review of recent achievements. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40:R213, 2007.
- [86] S Haessler, V Strelkov, L B Elouga Bom, M Khokhlova, O Gobert, J-F Hergott, F Lepetit, M Perdrix, T Ozaki, and P Salières. Phase distortions of attosecond pulses produced by resonance-enhanced high harmonic generation. *New J. Phys.*, 15:013051, 2013.
- [87] V. Strelkov. Role of autoionizing state in resonant high-order harmonic generation and attosecond pulse production. *Phys. Rev. Lett.*, 104:123901, 2010.
- [88] E Luppi and Head-Gordon M. Computation of high-harmonic generation spectra of H₂ and N₂ in intense laser pulses using quantum chemistry methods and time-dependent density functional theory. *Mol. Phys.*, 110:909, 2012.
- [89] E Luppi and Head-Gordon M. The role of Rydberg and continuum levels in computing high harmonic generation spectra of the hydrogen atom using time-dependent configuration interaction. *J. Chem. Phys.*, 139:164131, 2013.
- [90] G Jordan and A Scrinzi. Core-polarization effects in molecular high harmonic generation. *New J. Phys.*, 10:025035, 2008.

- [91] Nimrod Moiseyev. *Non-Hermitian Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, '2011.
- [92] K Kaufmann, W Baumeister, and M Jungen. Universal Gaussian basis sets for an optimum representation of Rydberg and continuum wavefunctions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 22:2223, 1989.
- [93] A. L. Cavalieri, N. Muller, Th. Uphues, V. S. Yakovlev, A. Baltuška, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blumel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P. M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz, and U. Heinzmann. Attosecond spectroscopy in condensed matter. *Nature*, 449:1029, 2007.
- [94] M. Schultze, M. Fieß, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A. L. Cavalieri, Y. Komninos, Th. Mercouris, C. A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A. M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz, and V. S. Yakovlev. Delay in photoemission. *Science*, 328(5986):1658–1662, 2010.
- [95] A. S. Kheifets and I. A. Ivanov. Delay in atomic photoionization. *Phys. Rev. Lett.*, 105:233002, 2010.
- [96] Misha Ivanov and Olga Smirnova. How accurate is the attosecond streak camera? *Phys. Rev. Lett.*, 107:213605, 2011.
- [97] S Nagele, R Pazourek, J Feist, K Doblhoff-Dier, C Lemell, K Tökési, and J Burgdörfer. Time-resolved photoemission by attosecond streaking: extraction of time information. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 44:081001, 2011.
- [98] C.-H. Zhang and U. Thumm. Streaking and wigner time delays in photoemission from atoms and surfaces. *Phys. Rev. A*, 84:033401, 2011.
- [99] J M Dahlström, A L'Huillier, and J Mauritsson. Quantum mechanical approach to probing the birth of attosecond pulses using a two-colour field. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 44:095602, 2011.
- [100] J M Dahlström, A L'Huillier, and A Maquet. Introduction to attosecond delays in photoionization. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 45:183001, 2012.
- [101] A Starace. Theory of Atomic Photoionization. In S. Flügge and W. Mehlhorn, editor, *Encyclopedia of Physics*, page 1. Springer-Verlag, 1995.
- [102] M. Nisoli, R. Danielius, A. Piskarskas, S. De Silvestri, V. Magni, G. Valiulis, A. Varanavicius, and O. Svelto. Highly efficient parametric conversion of femtosecond Ti:sapphire laser pulses at 1 kHz. *Opt. Lett.*, 19(23):1973–1975, 1994.
- [103] M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, O. Svelto, G. Valiulis, and A. Varanavicius. Parametric generation of high-energy 14.5-fs light pulses at 1.5 μm . *Opt. Lett.*, 23(8):630–632, 1998.
- [104] Henrik Stapelfeldt and Tamar Seideman. *Colloquium: Aligning molecules with strong laser pulses*. *Rev. Mod. Phys.*, 75:543–557, 2003.

- [105] André T. J. B. Eppink and 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*, 68(9):3477–3484, 1997.
- [106] T. Barillot, C. Cauchy, P.-A. Hervieux, M. Gisselbrecht, S. E. Canton, P. Johnson, J. Laksman, E. P. Mansson, J. M. Dahlström, M. Magrakvelidze, G. Dixit, M. E. Madjet, H. S. Chakraborty, E. Surraud, P. M. Dinh, P. Wopperer, K. Hansen, V. Loriot, C. Bordas, S. Sorensen, and F. Lépine. Angular asymmetry and attosecond time delay from the giant plasmon resonance in C_{60} photoionization. *Phys. Rev. A*, 91:033413, 2015.
- [107] Carlos Marante, Luca Argenti, and Fernando Martín. Hybrid gaussian- b -spline basis for the electronic continuum: Photoionization of atomic hydrogen. *Phys. Rev. A*, 90:012506, 2014.
- [108] F. A. Gianturco, R. R. Lucchese, and N. Sanna. Calculation of low-energy elastic cross sections for electron- CF_4 scattering. *J. Chem. Phys.*, 100(9):6464–6471, 1994.
- [109] Alexandra P. P. Natalense and Robert R. Lucchese. Cross section and asymmetry parameter calculation for sulfur 1s photoionization of SF_6 . *J. Chem. Phys.*, 111(12):5344–5348, 1999.
- [110] Y. S. Tergiman. Continuum wave functions and phase shifts for the one-electron state of the coulomb two-center problem. *Phys. Rev. A*, 48:88–95, 1993.
- [111] Shinnosuke Kawai and André D. Bandrauk. Phase determination of harmonics by three-color photoionization of aligned molecules: The H_2^+ system. *Phys. Rev. A*, 75:063402, 2007.
- [112] Alessandro Ferretti, Alessandro Lami, and Giovanni Villani. Quantum dynamics of a model system with a conical intersection. *J. Chem. Phys.*, 106(3):934–941, 1997.
- [113] G. A. Worth and L. S. Cederbaum. Beyond Born-Oppenheimer: Molecular Dynamics Through a Conical Intersection. *Annu. Rev. ; Phys. Chem.*, 55:127, 2004.
- [114] G Molina-Terriza, J P Torres, and L Torner. Twisted photons. *Nature Physics*, 3:305, 2007.
- [115] David L. Andrews and Mohamed Babiker. *The Angular Momentum of Light*. Cambridge University Press, 2013.
- [116] A Messiah. *Quantum Mechanics*. Dover Publications, 1999.
- [117] W Heisenberg. Quantum Theory and Measurement. Princeton Series in Physics. Princeton, 1983 (trad. anglaise).
- [118] Renate Pazourek, Stefan Nagele, and Joachim Burgdörfer. Attosecond chronoscopy of photoemission. *Rev. Mod. Phys.*, 87:765–802, Aug 2015.

- [119] John S. Briggs. Equivalent emergence of time dependence in classical and quantum mechanics. *Phys. Rev. A*, 91:052119, 2015.
- [120] S. R. Leone, C. William McCurdy, J Burgdörfer, L S Cederbaum, Z Chang, N Dudovich, J Feist, C H Greene, M Ivanov, R Kienberger, U Keller, M F Kling, Z-H Loh, T Pfeifer, A N Pfeiffer, R Santra, K Schafer, A Stolow, U Thumm, and M J J Vrakking. What will it take to observe processes in ‘real time’? *Nature Photonics*, 8:162, 2014.
- [121] Eugene P. Wigner. Lower limit for the energy derivative of the scattering phase shift. *Phys. Rev.*, 98:145–147, 1955.
- [122] D J Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*. University Science Book, 2006.
- [123] Khosrow Chadan and Pierre C. Sabatier. *Inverse Problems in Quantum Scattering Theory*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989.
- [124] Y. Mairesse and F. Quéré. Frequency-resolved optical gating for complete reconstruction of attosecond bursts. *Phys. Rev. A*, 71:011401, 2005.
- [125] W H Press, S A Teukolsky, W T Vetterling, and P B Flannery. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2007.
- [126] Robert Q. Stanley. Question #45. What (if anything) does the photoelectric effect teach us? *American Journal of Physics*, 64(7):839–839, 1996.
- [127] P. W. Milonni. Answer to Question #45 [“What (if anything) does the photoelectric effect teach us”? R. Q. Stanley, *Am. J. Phys.* 64 (7), 839 (1996)]. *American Journal of Physics*, 65(1):11–12, 1997.
- [128] E. Goulielmakis, M. Uiberacker, R. Kienberger, A. Baltuska, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. Direct measurement of light waves. *Science*, 305(5688):1267–1269, 2004.
- [129] D. Loomba, S. Wallace, D. Dill, and J. L. Dehmer. Pictures of unbound molecular electrons, including shape-resonant states. Eigenchannel contour maps. *J. Chem. Phys.*, 75(9):4546–4552, 1981.
- [130] H Park and R N Zare. Molecular-orbital decomposition of the ionization continuum for a diatomic molecule by angle- and energy-resolved photoelectron spectroscopy. I. Formalism. *J. Chem. Phys.*, 104:4554, 1996.
- [131] G. Breit and H. A. Bethe. Ingoing waves in final state of scattering problems. *Phys. Rev.*, 93:888–890, 1954.
- [132] C Cohen-Tannoudji, J Dupont-Roc, and G Grynberg. *Photons et atomes – Introduction à l’électrodynamique quantique*. EDP Sciences, 1987.

- [133] K C Kulander, K. J. Schaffer, and J. L. Krause. Time-dependent studies of multiphoton processes. In M. Gavrilu, editor, *Atoms in Intense Laser Fields*, page 247. Academic Press, 1992.
- [134] Faris Gel'mukhanov and Hans Ågren. Resonant x-ray raman scattering. *Physics Reports*, 312:87 – 330, 1999.
- [135] M. Simon, L. Journel, R. Guillemin, W. C. Stolte, I. Minkov, F. Gel'mukhanov, P. Sałek, H. Ågren, S. Carniato, R. Taïeb, A. C. Hudson, and D. W. Lindle. Femtosecond nuclear motion of HCl probed by resonant x-ray Raman scattering in the Cl 1s region. *Phys. Rev. A*, 73:020706, 2006.
- [136] Álvaro Jiménez-Galán, Luca Argenti, and Fernando Martín. Modulation of attosecond beating in resonant two-photon ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 113:263001, 2014.
- [137] E S Toma and H G Muller. Calculation of matrix elements for mixed extreme-ultraviolet–infrared two-photon above-threshold ionization of argon. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 35(16):3435, 2002.
- [138] J. Javanainen, J. H. Eberly, and Qichang Su. Numerical simulations of multiphoton ionization and above-threshold electron spectra. *Phys. Rev. A*, 38:3430–3446, 1988.
- [139] Y. Mairesse, A. de Bohan, L. J. Frasinski, H. Merdji, L. C. Dinu, P. Monchicourt, P. Breger, M. Kovačev, R. Taïeb, B. Carré, H. G. Muller, P. Agostini, and P. Salières. Attosecond synchronization of high-harmonic soft x-rays. *Science*, 302(5650):1540–1543, 2003.
- [140] Jérôme Palaudoux. communication privée.
- [141] Tsuneto Kanai, Eiji J. Takahashi, Yasuo Nabekawa, and Katsumi Midorikawa. Destructive interference during high harmonic generation in mixed gases. *Phys. Rev. Lett.*, 98:153904, 2007.
- [142] Nicholas Wagner, Xibin Zhou, Robynne Lock, Wen Li, Andrea Wüest, Margaret Murnane, and Henry Kapteyn. Extracting the phase of high-order harmonic emission from a molecule using transient alignment in mixed samples. *Phys. Rev. A*, 76:061403, 2007.
- [143] B. K. McFarland, J. P. Farrell, P. H. Bucksbaum, and M. Gühr. High-order harmonic phase in molecular nitrogen. *Phys. Rev. A*, 80:033412, 2009.
- [144] Y Mairesse, N Dudovich, D Zeidler, M Spanner, D M Villeneuve, and P B Corkum. Phase sensitivity of high harmonic transient grating spectroscopy. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(6):065401, 2010.
- [145] A. Camper, T. Ruchon, D. Gauthier, O. Gobert, P. Salières, B. Carré, and T. Auguste. High-harmonic phase spectroscopy using a binary diffractive optical element. *Phys. Rev. A*, 89:043843, Apr 2014.

- [146] M. Swoboda, T. Fordell, K. Klünder, J. M. Dahlström, M. Miranda, C. Buth, K. J. Schafer, J. Mauritsson, A. L’Huillier, and M. Gisselbrecht. Phase measurement of resonant two-photon ionization in helium. *Phys. Rev. Lett.*, 104:103003, 2010.
- [147] T. Carette, J. M. Dahlström, L. Argenti, and E. Lindroth. Multiconfigurational hartree-fock close-coupling ansatz: Application to the argon photoionization cross section and delays. *Phys. Rev. A*, 87:023420, 2013.
- [148] A. S. Kheifets. Time delay in valence-shell photoionization of noble-gas atoms. *Phys. Rev. A*, 87:063404, 2013.
- [149] V. S. Yakovlev, J. Gagnon, N. Karpowicz, and F. Krausz. Attosecond Streaking Enables the Measurement of Quantum Phase. *Phys. Rev. Lett.*, 105:073001, 2010.
- [150] Gopal Dixit, Himadri S. Chakraborty, and Mohamed El-Amine Madjet. Time Delay in the Recoiling Valence Photoemission of Ar Endohedrally Confined in C_{60} . *Phys. Rev. Lett.*, 111:203003, 2013.
- [151] G Orlando, C R McDonald, N H Protik, G Vampa, and T Brabec. Tunnelling time, what does it mean? *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 47:204002, 2014.
- [152] A S Landsman and U Keller. Attosecond science and the tunnelling time problem. *Phys. Rep.*, 547:1, 2015.
- [153] P. M. Dehmer, P. J. Miller, and W. A. Chupka. Photoionization of $N_2 X^1\Sigma_g^+$, $v'' = 0$ and 1 near threshold. Preionization of the Worley-Jenkins Rydberg series. *J. Chem. Phys.*, 80(3):1030–1038, 1984.
- [154] J. Formánek. On phase shift analysis of one-dimensional scattering. *Am. J. Phys.*, 44(8):778–779, 1976.
- [155] M. Sassoli de Bianchi. Levinson’s theorem, zero-resonances, and time delay in one-dimensional scattering systems. *J. Math. Phys.*, 35(6):2719–2733, 1994.
- [156] Y. Nogami and C. K. Ross. Scattering from a nonsymmetric potential in one dimension as a coupled-channel problem. *Am. J. Phys.*, 64(7):923–928, 1996.
- [157] Vania E. Barlette, Marcelo M. Leite, and Sadhan K. Adhikari. Integral equations of scattering in one dimension. *Am. J. Phys.*, 69(9):1010–1013, 2001.
- [158] M. J. Seaton and G. Peach. The Determination of Phases of Wave Functions. *Proc. Phys. Soc.*, 79:1296, 1965.